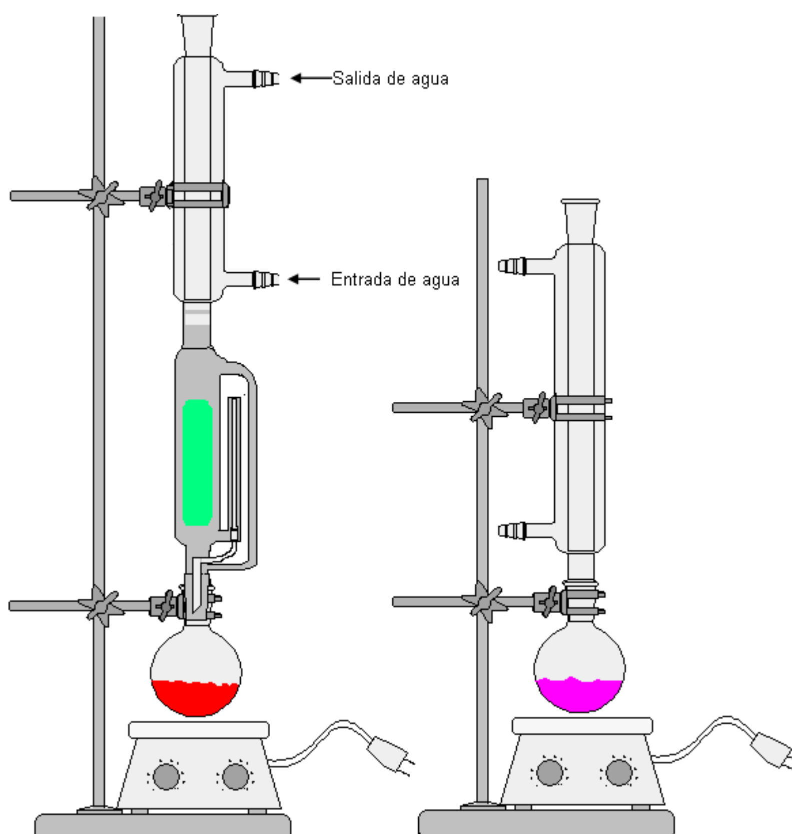
MANUAL DE LABORATORIO
QUÍMICA ORGÁNICA I

YANED MILENA CORREA N.
OSCAR MARINO MOSQUERA M.
JAIME NIÑO O.



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

PEREIRA, 2007

MANUAL DE LABORATORIO
QUÍMICA ORGÁNICA I

YANED MILENA CORREA N.
OSCAR MARINO MOSQUERA M.
JAIME NIÑO O.

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA, 2007

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS

PRESENTACIÓN

Este manual contiene las prácticas que se llevan a cabo en el curso de Química Orgánica I en los programas de Tecnología Química y Química Industrial de la Universidad Tecnológica de Pereira, tienen como objetivo introducir al estudiante en las observaciones experimentales de la química orgánica, profundizando en el manejo de los reactivos orgánicos y en los montajes propios de esta área de la química. También se hace énfasis en las medidas de seguridad fundamentales en un curso básico de química orgánica.

Con estas prácticas, se pretende que el alumno aprenda las técnicas fundamentales y adquiera las habilidades necesarias para la interpretación de las síntesis orgánicas a la luz de los mecanismos de reacción implicados que desarrollen el análisis crítico para determinar si los ensayos y síntesis están bien planeados y que contribuyen al afianzamiento del aprendizaje de la teoría fundamental de la química orgánica.

Cada una de las 15 prácticas ha sido separada en varias secciones; en la introducción se encontrarán las consideraciones teóricas las cuales incluyen definiciones, conceptos y mecanismos fundamentales que rigen los comportamientos físico-químicos de las sustancias, en el procedimiento se encuentran las consideraciones experimentales, se detallan los aspectos prácticos de las técnicas a seguir y la descripción de los equipos simples. Al final de cada una de las prácticas se encuentra la sección de preguntas, en la mayoría de los casos sus respuestas no se encuentran en el manual y lo que buscan es estimular al estudiante para que basándose en su conocimiento asocie conceptos aparentemente desconectados y aplique, analice o simplemente profundice el tema en libros sobre esta rama de la química.

OBSERVACIONES Y ALGUNAS RECOMENDACIONES PARA EL TRABAJO DE LABORATORIO

OBSERVACIONES:

El trabajo de laboratorio debe conducir a comprobar, afianzar y estimular la creatividad en los conocimientos que se discuten en las clases teóricas.

Es importante que cada alumno prepare, estudie y discuta con sus compañeros la(s) práctica(s) **antes de llegar** al laboratorio. Esto se debe hacer:

- Consultando la parte teórica y los principios prácticos
- Estudiando y reforzando los mecanismos típicos para las diferentes reacciones en los que se fundamentan las prácticas propuestas.

Se pueden conseguir resultados aceptables en su(s) práctica(s) de laboratorio sin haber comprendido lo que está haciendo y por qué lo hace. Pero resultados realmente buenos caracterizados por una realización rápida y eficaz de cada ensayo, con aislamiento de los productos finales con el máximo rendimiento y con buen grado de pureza, solo se pueden alcanzar si se entienden todos los principios en los que se fundamentan las técnicas y los procedimientos de laboratorio.

El trabajo de laboratorio será evaluado por la calidad de los informes presentados, la técnica y habilidades desarrolladas, así como por la comprensión de los principios tratados en las experiencias que serán puestas en evidencia por los exámenes cortos y las discusiones realizadas en cada práctica.

El laboratorio de química es un lugar de trabajo que presenta ciertos riesgos; por tal razón no hay lugar a juegos ó bromas. Sin embargo, estar bien documentado y trabajando apropiadamente, se espera que se reduzcan los accidentes.

La seguridad en el laboratorio es mucho más que una serie de advertencias: es una forma de trabajo, es un respeto y seguridad al manipular los reactivos peligrosos, es un conocimiento sobre reactividades explosivas y es la responsabilidad con que cada estudiante encara su tarea.

REGLAS ESENCIALES PARA LA SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

1. Es indispensable el uso de una bata de laboratorio, gafas de seguridad, en lo posible, utilizar guantes de nitrilo y recogerse adecuadamente el cabello -si, lo tiene largo-.

2. En general, todos los reactivos orgánicos deben ser considerados peligrosos. Por lo tanto, puede resultar nocivo probarlos, olerlos o ponerlos en contacto con la piel. Siempre se debe tener cuidado con cada uno de ellos según el código indicado en su etiqueta (ver la figura 1).

3. Es necesario, antes de una experiencia, conocer las propiedades de los reactivos (punto de fusión o ebullición, densidad, peso molecular, entre otros), además de su grado de toxicidad, inflamabilidad, maneras de manipularlos y antídotos.

4. Está prohibido fumar, beber o comer en el laboratorio, así como dejar encima de la mesa del laboratorio algún tipo de material comburente.

5. Trabajar siempre en condiciones aceptables de aseo y limpieza y anotar cuidadosamente en su cuaderno las observaciones, cambios presentados y los datos obtenidos de cada procedimiento de manera concreta y ordenada.

6. Nunca se debe pipetear con la boca, utilice pipeteador. Los volúmenes deben medirse con instrumentos indicados para este fin, tales como probetas, pipetas, buretas, entre otros.

7. Los frascos de los reactivos deben cerrarse inmediatamente después de su uso; cuando se empleen tapones, estos deben depositarse siempre boca arriba sobre la mesa. Al tomar un frasco de reactivo debe hacerse por el cuerpo del mismo y no por la tapa. Usar sus dos manos.

8. Al concluir la práctica debe dejar su sitio de trabajo completamente limpio y ordenado; además, debe cerciorarse que las llaves de agua y gas estén bien cerradas, los aparatos eléctricos desconectados. Los fregaderos limpios y destapados, sin material quebrado ni mangueras.

9. Evitar el desperdicio de reactivos, trabajar con la cantidad apropiada, a fin de no contaminar al devolver el exceso al frasco de almacenamiento, sobre todo si son soluciones valoradas para los ensayos.

10. Los disolventes orgánicos y ácidos atacan los tapones de caucho, evitar su uso en la medida de lo posible.

11. Siempre que se use una pipeta debe enjuagarla y secarla antes de introducirla a otra solución. Hacer lo mismo con la espátula después de usarla para transferir sólidos.

12. Pesar en la balanza las sustancias a temperatura ambiente depositándolas sobre un vidrio de reloj o un pesa-sustancias. La balanza debe siempre permanecer limpia y apagada. Si la ensucia, por favor sea consciente de la limpieza.

13. Nunca se debe calentar un sistema completamente cerrado; se debe dejar una salida de tamaño adecuado, con el fin de aliviar y equilibrar la presión interna del sistema con la externa.

14. Los tubos de ensayo no se deben calentar por el fondo sino por la parte superior del liquido, agitando continuamente, procurando tenerlo inclinado pero sin apuntar al operador o a sus compañeros de trabajo. Utilizar pinzas para sostenerlos.

15. Para percibir olores no es necesario colocar la nariz por encima de la boca del recipiente que contiene la muestra; es suficiente con atraer los vapores hacia la nariz agitando un poco el aire con la mano.

16. Los gases tóxicos o molestos se deben absorber en agua o en una solución adecuada y las reacciones en que se desprenden gases es necesario realizarlas en la vitrina extractora de gases y/o utilizar trampas apropiadas. Las heridas y quemaduras deben ser tratadas inmediatamente.

17. Si algún reactivo se derrama, se debe retirarla inmediatamente dejando el lugar perfectamente limpio. Las salpicaduras de sustancias básicas deben neutralizarse con un ácido débil (ácido cítrico) y las de sustancias ácidas con una base débil (bicarbonato de sodio).

18. En el caso de salpicaduras de ácidos sobre la piel lavar inmediatamente con agua abundante, teniendo en cuenta que en el caso de ácidos concentrados la reacción con el agua puede producir calor. Es conveniente retirar la ropa para evitar que la sustancia corrosiva quede atrapada entre la ropa y la piel.

19. Debe conocerse la ubicación específica de los elementos de seguridad en el laboratorio (lavaojos, duchas, extintores, salidas de emergencia, etc.), así como todas las indicaciones sobre seguridad expuestas en lugares visibles en el laboratorio.

20. El ácido sulfúrico concentrado se diluye con agua, vertiendo el ácido lentamente sobre el agua y agitando. Nunca hacer lo contrario.

21. Los líquidos inflamables como éter, alcohol, etc. deben calentarse mediante baño de agua, aceite o arena, lejos de la llama y si es posible utilizar una placa o plancha eléctrica. Siempre piense como prevenir un accidente de laboratorio, sea diligente en la acción.
22. El ácido nítrico corroe las tuberías. Diluirlo con agua antes de verterlo por el desagüe, lo mismo que cualquier otra solución acuosa, después dejar correr abundante agua.

23. Arrojar papeles, desperdicios y demás residuos sólidos al basurero así como el vidrio quebrado en el recipiente asignado para este oficio.

24. Depositar los residuos de las diferentes prácticas en los recipientes marcados que se ubicaran en lugares específicos del laboratorio. Tener cuidado en dispensar los residuos en los recipientes apropiados, de lo contrario se dificultará el manejo posterior y tratamiento de los residuos.

25. Nunca debe vagabundear o distraer a sus vecinos, correr dentro del laboratorio, quedarse trabajando solo y por ningún motivo debe llevar a cabo experiencias no autorizadas.

En la figura 1 se presentan algunos códigos usado en las etiquetas de los reactivos que indican reglas a seguir en cuanto a manipulación o almacenamiento de las sustancias.

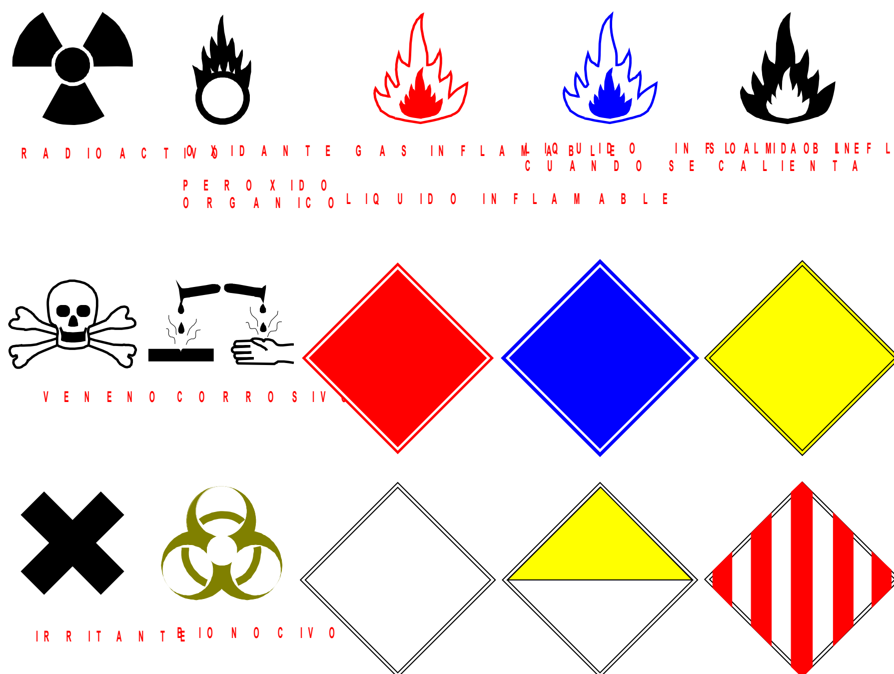


Figura 1. Iconos y Códigos presentes en los reactivos químicos

PROCEDIMIENTOS BASICOS EN CASO DE ACCIDENTES

En caso de accidente *conserve la serenidad*, avise inmediatamente a su profesor y/o al monitor, si usted no puede colaborar o comunicar el accidente asegúrese de que alguien avise. En algún lugar visible del laboratorio se encontrará ubicado el botiquín de primeros auxilios y los números telefónicos de centros de asistencia médica especializados, ubicarlos y en caso de requerir el empleo de ellos acudir a una de las personas que conforman la brigada de emergencia, ellos están capacitados para instruirlo en su empleo correcto.

Fuego

El foco del fuego deberá ser aislado: se debe cortar el gas, alejar los reactivos y solventes. No entrar en pánico, si oye la orden de evacuar el laboratorio hágalo.

Incendio de reactivos

Si el incendio está aislado, es decir, en un tubo de ensayos, un vaso de precipitados, un erlenmeyer, entre otros, se lo puede ahogar con un vidrio de reloj. Si el fuego se expandió en la mesa se puede apagar cubriéndolo con arena o con

una tela de amianto. Nunca le eche agua, los solventes inflamables suelen ser menos densos que el agua y lo único que logrará es expandir la zona de fuego. Si el incendio fuera mayor se deberá utilizar extinguidores. El fuego se ataca desde las zonas periféricas al centro; una manipulación inadecuada puede expandir el fuego en lugar de asfixiarlo.

Incendio de ropas

Si sus ropas se encendieran nunca corra. Pida ayuda gritando y arrójese al piso rodando sobre sí mismo para apagar las llamas. No corra hasta la ducha de seguridad, a menos que esté realmente cerca. Al correr, el aporte de aire avivará el fuego. Si las ropas de su compañero se encienden no lo deje correr, envuélvalo en una tela de amianto. Si él se resistiera e intentara correr, arrójelo al suelo: su deber es salvarle la vida. Nunca utilice extinguidores sobre una persona. Una vez apagado el fuego haga que la persona permanezca quieta, recostada y protegida del frío hasta que llegue la ayuda especializada.

Quemaduras en piel

Si son de pequeño tamaño sólo requieren dejar la zona bajo agua corriente fría durante 10 a 15 minutos. Si la quemadura fue con reactivos, debe limpiarse muy bien la zona afectada. Usar la ducha de seguridad si la extensión de la quemadura es grande. Quitar la ropa afectada inmediatamente y esperar la presencia de la atención especializada.

Quemaduras en los ojos

La rapidez con que se elimine el reactivo de los ojos es vital para la recuperación y/o para minimizar el daño posible. Tener a mano fuentes para lavado de ojos, o simplemente, echar a la persona al suelo y vertir agua en sus ojos, lavar bien debajo de los párpados. Siempre acudir al especialista luego de un accidente en los ojos; sin importar lo leve que le parezca.

Cortes

Si se produjera una herida cortante de consideración, además de lavar para eliminar reactivos y/o trocitos de vidrio, debe recostar al afectado, manteniendo elevada la zona afectada. Puede vendar y aplicar presión directamente sobre la herida, pero nunca aplicar un torniquete. Mantener a la persona protegida del frío hasta cuando que llegue la asistencia especializada.

Envenenamiento

Es necesario prevenirlo. No se pueden generalizar recomendaciones. Llamar con urgencia al especialista.

CUADERNO DE LABORATORIO

El propósito del cuaderno de laboratorio (CL), es el de hacer un registro permanente de todo el trabajo de laboratorio, de una manera pulcra, concreta y organizada. El cuaderno será una evidencia de la manera como realiza su trabajo técnico, lo cual será valioso, considerando que es importante llevar el cuaderno de laboratorio en otras asignaturas así como en el trabajo de grado.
Se requiere que con antelación cada alumno planee su trabajo de laboratorio de manera eficiente y concreta.

Se debe emplear un cuaderno de 100 hojas exclusivamente para reportar el trabajo en el laboratorio, se deben numerar consecutivamente las hojas en la parte superior derecha y escribir el nombre, el código y el nombre de la asignatura en la

portada del cuaderno. Las dos primeras páginas se deben reservar para emplearlas en la construcción de la *tabla de contenido*. El cuaderno debe ser escrito con tinta, no con lápiz. El llevar un CL, implica que el estudiante no apunta en hojas sueltas de papel. El CL debe estar actualizado con la última práctica realizada.

No olvidar la utilización de un español claro y fluido. No se deben utilizar abreviaciones o expresiones comunes utilizadas en el día a día con los compañeros de curso tales como: parcero, socio, pirobo, etc, quedan prohibidas.

Para llevar el CL debe tener en mente que cualquier químico puede leerlo en determinado momento y debe comprender apropiadamente y con detalles cómo realizó la práctica y cuales fueron sus resultados. A continuación se resumen algunos puntos que deben quedar incluidos de cada laboratorio. El profesor podrá solicitar incluir detalles específicos, los cuales dependerán del experimento que se realice.

Toda práctica de laboratorio debe incluir en el CL, los siguientes elementos:

1. Título del experimento y fecha <Hoja derecha>. Si la práctica incluye una síntesis, se debe incluir la reacción respectiva.

2. Como una labor previa a la realización de la práctica el alumno deberá incluir una tabla en la que debe reportar datos útiles tales como: peso molecular, puntos de fusión o de ebullición, densidad, etc, referentes a los reactantes y productos. Así mismo, los cálculos para la determinación del rendimiento teórico del producto principal. Se debe especificar que reactivo actúa como reactivo límite. También, se pueden incluir datos relacionados con la toxicidad y manejo de los reactantes y productos y las precauciones que se deben tomar.

3. Procedimiento experimental. Realizar un diagrama de flujo con las etapas del procedimiento que se llevará a cabo, no se deben transcribir todas las operaciones especificadas de la guía de laboratorio. En este apartado se puede dejar espacio para escribir cambios del procedimiento y observaciones que se pueden generar en el desarrollo de la práctica.

4. Datos y cálculos <Hoja izquierda>.
   Usar el lado izquierdo del CL para apuntar en forma ordenada y de ser posible en tablas, los pesos reales de las sustancias utilizadas y los volúmenes tomados, esto puede permitir encontrar errores al realizar nuevamente los cálculos; por ello, deben apuntarse correctamente y sin tachones ó enmendaduras.

5. Resumen/Conclusiones (Resultados y observaciones?)

Realizar un resumen breve de los resultados del experimento. En esta parte es apropiado indicar el porcentaje teórico y práctico del producto de la reacción realizada. Si se obtuvo un bajo rendimiento o un producto impuro, se debe incluir una explicación de las posibles causas de este resultado. También presentar en este acápite, las reacciones colaterales que compiten con la reacción principal y mostrarlas.

6. El profesor indicará las preguntas de la guía de laboratorio que deben contestarse y la forma de presentarlas. Sí son desarrolladas en el cuaderno de laboratorio, se debe escribir cada pregunta y seguidamente dar la respuesta. Las respuestas deben ser concretas y el alumno debe entender que, una respuesta extensa no es signo de una respuesta adecuada.

7. Hoja de reporte
   La hoja de reporte será requerida en la mayoría de los casos por el profesor y se debe entregar al final de la práctica. Esta sirve para realizar un resumen del experimento realizado. Debe ser elaborada atendiendo a los resultados experimentales obtenidos y que están consignados en el CL.

Todos los experimentos deben ser incluidos en la Tabla de contenido, para lo cual se separaron las dos primeras hojas del cuaderno.

PRÁCTICA Nº 1

DETERMINACIÓN DE PUNTOS DE FUSIÓN Y EBULLICIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

1.1 OBJETIVOS

- Adquirir destreza en el montaje de los equipos de laboratorio necesarios para una determinación eficaz de los puntos de fusión y ebullición de compuestos orgánicos.

- Interpretar adecuadamente los datos obtenidos en la determinación de los puntos de fusión y ebullición.

- Aplicar apropiadamente las correcciones de presión y temperatura para expresar de manera correcta los valores obtenidos tanto del punto de fusión como de ebullición.

1.2 INTRODUCCIÓN

Todos los compuestos bajo condiciones adecuadas de temperatura y presión pueden existir en el estado sólido. Este estado de la materia se debe principalmente a las fuerzas intermoleculares que mantienen los iones, átomos, o moléculas en una red cristalina y a la manera como estas se organizan en el espacio. La magnitud y naturaleza de las fuerzas inter y/o intra partículas determinan la diferencia en los puntos de fusión de los compuestos sólidos.

Cuando el calor transferido al sólido es suficiente para lograr que las vibraciones sobrepasen las fuerzas intermoleculares dentro del cristal (t_0-t_1), se inicia la fusión; la energía adicionada a partir de este momento es absorbida y empleada en la separación de las moléculas del cristal pero la temperatura no aumenta (t_1); finalmente, al fundirse completamente el sólido la temperatura se incrementa de nuevo (t_2); esto se representa en una curva de calentamiento como la de la figura 1.1.

El número de calorías necesarias para que una mol de un sólido funda se conoce como calor molar de fusión (ΔH_f) de esa sustancia. Tanto el punto de fusión como el ΔH_f son constantes características de cada compuesto y dependen de la estabilidad del cristal. El punto de fusión (o de solidificación) de una sustancia se define como la temperatura en la cual la fase sólida y líquida coexisten en equilibrio a la presión atmosférica reinante.

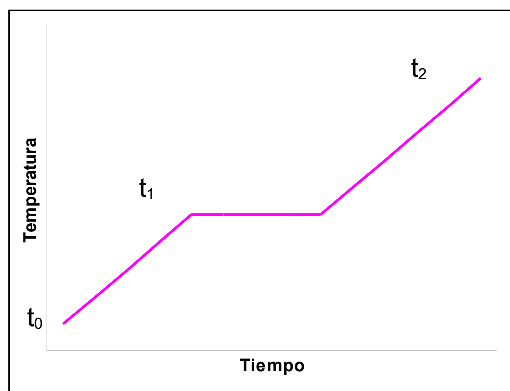


Figura 1.1. Curva de calentamiento a presión constante de un sólido cristalino.

La pureza de un sólido cristalino, puede ser determinada mediante su punto de fusión, si la diferencia de temperatura entre el momento en el cual la muestra inicia su fusión y el instante en que termina (**intervalo de punto fusión**) es mayor a 5 °C se considera que la sustancia esta impura; al contrario, si el intervalo se encuentra entre 0.5 y 2 °C se estima que el compuesto está muy puro. Sin embargo, se pueden presentar algunas excepciones, por ejemplo, diferencias de 2 – 3 °C pueden ser el resultado de variaciones en la técnica, diferencias en la precisión del termómetro e inexperiencia del analista en la determinación.

Así mismo, cualquier líquido que se introduzca en un espacio vacío y cerrado se evapora hasta cuando sus vapores alcanzan una presión definida que depende de la temperatura y de la presión externa. La presión ejercida por el vapor en equilibrio con el líquido se conoce como **presión de vapor** del líquido a determinada temperatura. Cuando la temperatura de un líquido se eleva hasta el punto en que su presión de vapor iguala y empieza a exceder la presión atmosférica reinante, el líquido comienza a ebullir.

La estructura y el peso molecular son los factores que mas influyen en el punto de ebullición de un líquido, de igual manera los líquidos cuyas moléculas están asociadas mediante puentes de hidrógeno suelen tener puntos de ebullición mucho más altos que los que no están asociados, por ejemplo, el *alcohol etílico* C_2H_5OH hierve a 78,8 °C, valor superior al del dimetiléter CH_3-O-CH_3 (-23,7 °C).

1.3 MATERIALES Y REACTIVOS

1.3.1 Materiales

- Alambre maleable
- Bandas de caucho
- Espátula
- Mechero de gas
- Mortero con mango
- Nueces
- Pinzas para soporte universal
- Pipeta Pasteur

- Soporte universal
- Tubo de ensayo para micropunto de ebullición
- Termómetros
- Tubo capilar
- Tubo de Thiele
- Tubo de 4mm x 50 cm
- Vaso de precipitado
- Vidrio de reloj

1.3.2 Reactivos

- Aceite mineral
- Compuestos orgánicos puros
- Muestras problema líquida y sólida

1.4 PROCEDIMIENTO

1.4.1 Determinación del punto de fusión de una sustancia

El primer paso en la determinación del punto de fusión es la transferencia de la muestra a un tubo capilar el cual previamente ha sido sellado por uno de sus extremos (el marcado con una banda de color), para esto se debe triturar en un mortero pequeño una cantidad mínima de muestra y posteriormente introducir el sólido en el capilar hasta una altura de 2 – 3 mm; dejar caer el capilar a través de un tubo de vidrio de unos 40 cm de largo varias veces para eliminar la cantidad de muestra que puede quedar en las paredes internas del capilar y ayudar con la compactación de esta.

<<NOTA 1.1>> No olvidar que esta trabajando con compuestos químicos que en la mayoría de los casos son tóxicos, de tal manera que debe trabajar aplicando las normas de seguridad adecuadas evitando tocar la sustancia directamente con sus manos.

1.4.1.1 Determinación del punto de fusión empleando el tubo de Thiele

Después de tener la muestra depositada en el capilar, sujetarlo con una banda de caucho o un alambre delgado maleable a un termómetro (el bulbo y la muestra del capilar deben quedar al mismo nivel, figura 1.2a), adicionar al tubo de Thiele aceite mineral seco hasta el borde superior del desprendimiento lateral y sujetar el sistema a un soporte universal (figura 1.2b). Introducir el sistema capilar-termómetro al tubo de Thiele y evitar su contacto con las paredes internas del mismo. Además, con objeto de corregir el punto de fusión de la muestra, se debe colocar un termómetro externo auxiliar (2) cuyo bulbo debe estar a media distancia entre la superficie del aceite y la parte superior de la columna de mercurio del termómetro (1) (ver figura 1.2c). Finalmente calentar el tubo Thiele con un mechero de gas por el extremo en “U” y observar el intervalo de temperatura en que funde la sustancia analizada, anotar la temperatura inicial y la temperatura final de fusión (t_i y t_f) (ver anexo 1).

Para determinaciones preliminares calentar el tubo de Thiele de tal manera que la temperatura ascienda entre 1-5 ºC por minuto, pero para mayor exactitud calentar con un intervalo de 1-2 ºC por minuto.

<<NOTA 1.2>> Un inconveniente que se pueden presentar al tomar un punto de fusión es la descomposición de la sustancia, en cuyo caso la muestra no funde pero si cambia de color, desprende gases, entre otras situaciones; en estos casos se debe registrar el intervalo como temperatura de descomposición.

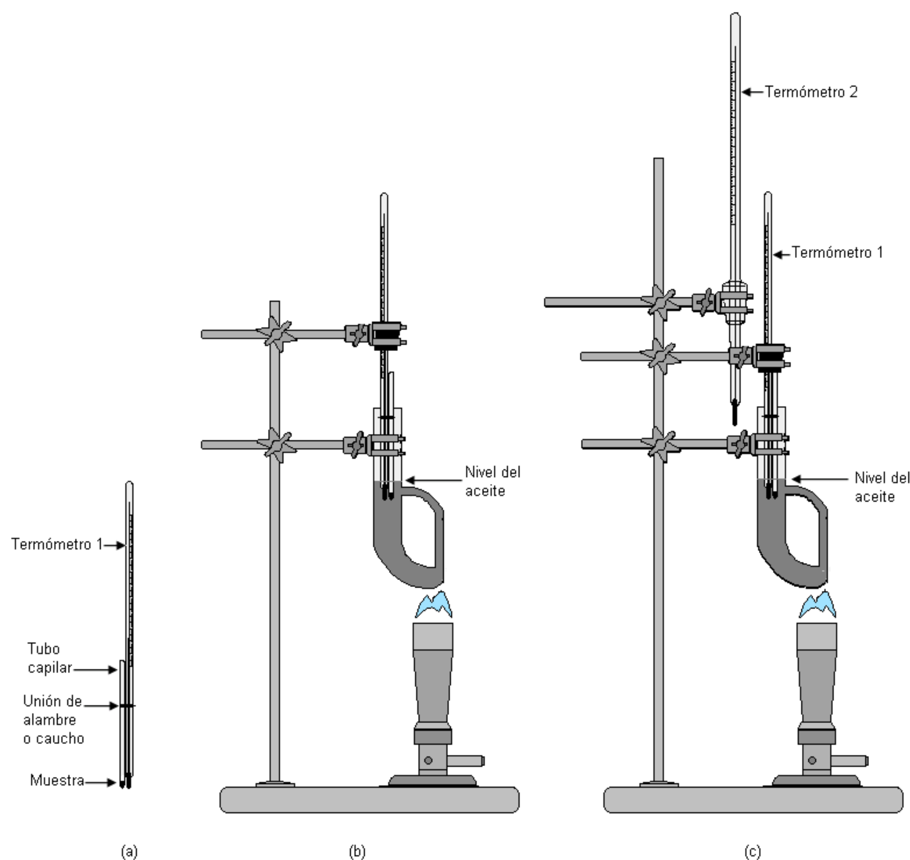


Figura 1.2. Descripción del equipo necesario para determinar puntos de fusión utilizando tubo de Thiele.
<<NOTA 1.3>> Una vez caliente bajo ninguna circunstancia se deben manipular los montajes donde el tubo de Thiele este siendo utilizado, no olvidar que el aceite mineral puede ocasionar quemaduras severas.

La corrección del punto de fusión está dada por la siguiente fórmula:
Corrección = + N (t_1-t_2) 0.000158

Donde t_1= punto de fusión observado, t_2= temperatura promedio del termómetro externo y N= son los grados de la columna de mercurio arriba del nivel del baño

de aceite (ver figura 1.2c) medida antes de iniciar el calentamiento. Esta corrección se suma al valor del punto de fusión observado.

1.4.1.2 Determinación del punto de fusión empleando un fusiómetro

Posterior a la determinación del punto de fusión utilizando el tubo de Thiele obtener los puntos de fusión de las mismas muestras analizadas en los fusiómetros existentes en el laboratorio, siguiendo las instrucciones dadas por el profesor y/o el monitor. Comparar los resultados del punto de fusión por las dos vías.

1.4.2 Determinación de punto de ebullición de una sustancia

1.4.2.1 Determinación de punto de ebullición empleando el tubo de Thiele

El procedimiento para la obtención del punto de ebullición es muy similar al utilizado para la determinación del punto de fusión. Lo primero a realizar es cerrar un tubo capilar por uno de sus extremos, el cual se debe unir a otro capilar por el extremo abierto y posteriormente se procede a cortar el capilar abierto a 1 cm de la unión entre ambos (ver figura 1.3a). Este capilar se introduce en un tubo de ensayo para determinación del micropunto de ebullición y luego con la ayuda de una pipeta Pasteur se introduce la muestra líquida cuyo nivel debe quedar 2 mm por encima de la unión de los capilares. Finalmente, el tubo de ensayo para micropunto de ebullición se sujeta a un termómetro de hasta 250ºC con un alambre o una banda de caucho (figura 1.3b).

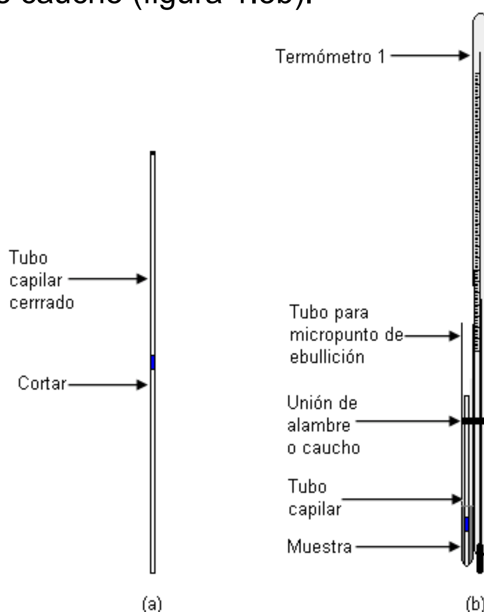


Figura 1.3. Obtención y ubicación del capilar para la determinación de puntos de ebullición empleando el tubo de Thiele.

<<NOTA 1.4>> La unión del tubo para micropunto de ebullición al termómetro debe quedar por encima del nivel del aceite en el tubo de Thiele similar a lo observado en la figura 1.3a.

Calentar el tubo de Thiele aproximadamente 5 °C por minuto hasta cuando salgan burbujas del capilar, esperar hasta cuando estas sean rápidas y constantes “como un rosario de burbujas” y retirar el calentamiento; esperar hasta cuando las burbujas disminuyan y el líquido ascienda por el interior del capilar, leer la temperatura en este momento y reportarla como el punto de ebullición del líquido. Repetir el procedimiento anterior pero calentar el aceite en un intervalo de 1 – 2 °C por minuto para aumentar precisión y exactitud en la determinación.

Los puntos de ebullición deben ser referidos a la presión externa a la cual son obtenidos, para ser comparados con los valores de tablas deben ser corregidos por temperatura siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en la obtención de puntos de fusión y por presión mediante la utilización de la siguiente fórmula para líquidos asociados (alcoholes, ácidos), corrección = $\{[(t_1 + 273)/1020] \times [(760 - P_1)/10]\}$; o para líquidos no asociados (hidrocarburos, éteres, ésteres, haluros de alquilo), corrección = $\{[(t_1 + 273)/850] \times [(760 - P_1)/10]\}$.

Donde: t_1 es la temperatura de ebullición leída en °C, P_1 es la presión atmosférica del lugar. Este dato de corrección se suma al dato leído de la temperatura de ebullición y se reporta como punto de ebullición normal.

1.4.2.2 Determinación del punto de ebullición empleando un fusiómetro

En algunos diseños los fusiómetros no solo sirven para obtener puntos de fusión si no que además permiten la obtención de puntos de ebullición. Si el aparato del que se dispone en el laboratorio lo permite, obtener los puntos de ebullición de las mismas muestras analizadas por medio del tubo de Thiele, siguiendo las instrucciones dadas por el profesor y/o el monitor.

1.4.3 Determinación de puntos de fusión y ebullición de muestras desconocidas

Para finalizar la práctica a cada grupo se le entregarán una muestra problema sólida y otra líquida a las cuales, siguiendo todos y cada uno de los pasos aprendidos previamente, se les determinará su punto de ebullición y/o de fusión para su posterior identificación en una tabla.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Eliminar los capilares en el contenedor de vidrio quebrado, el exceso de compuestos sólidos y/o líquidos en el recipiente de desechos orgánicos tóxicos o no tóxicos según sea el caso y el aceite mineral en un frasco respectivo para reciclarlo.

1.5 PREGUNTAS

1. ¿Qué pasa con el punto de fusión o ebullición de una muestra si esta se encuentra contaminada con otra sustancia?

2. Mencionar otros métodos para determinar puntos de ebullición.

3. ¿Cómo se determinan los puntos de fusión de muestras higroscópicas y puntos de ebullición de compuestos volátiles?

4. ¿Cuál es el punto de ebullición del aceite mineral? Si se requiere tomar puntos de fusión o ebullición por encima del punto de ebullición del aceite mineral, qué otro líquido podría ser utilizado?

5. Mencionar cuatro problemas que puedan conducir a errores en las determinaciones de los puntos de fusión y ebullición.

6. Comparar los valores obtenidos de punto de fusión en el tubo Thiele con los del fusiómetro, justificar la posible variación entre ellos.

7. Cuál es la importancia de la ecuación de Clausius-Clapeyron?

1.6 BIBLIOGRAFÍA

Brewster, R.Q., VanderWerf, C.A., McEwen, W.E. (1974). Curso de química orgánica experimental. 1ª ed, Editorial Alhambra S.A, España. 199p.

Carter, Kenneth Nolon; Carter, Kenneth N., Jr. (1995). Meaningful Melting Points. J. Chem. Educ. 72, 647.

Durst, H.D., and Gokel, G.W. (1985). Química orgánica experimental. Editorial Reverté S.A, España. 287p.

Hardinger, S.A. (1995). A Simple Demonstration of the Effect of Impurities on Melting Point (OP). J. Chem. Educ. 72, 250.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Leonard, J.E., Behelfer, G., Mohrmann, L.D. (1981). Boiling points and small volumes: An apparatus and a method. J. Chem. Educ. 58, 1029.

Mayo, D.W., Pike, R.M., Butcher, S.S., Meredith, M.L. (1985). Microscale organic laboratory: III: A simple procedure for carrying out ultra-micro boiling point determinations. J. Chem. Educ. 62, 1114.
Rausch, G., Tonnis, J. (1992). Improvements in the ultra-micro boiling-point technique (ML). J. Chem. Educ. 69, A264.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

Shriner, R.L., Fuson, R.C., Curtin, D.Y. (2001). Identificación sistemática de compuestos orgánicos. Editorial Limusa S.A. México. 477p.

PRÁCTICA Nº 2

DESTILACIÓN SIMPLE Y FRACCIONADA

2.1 OBJETIVOS

- Aplicar la técnica de destilación para la purificación de líquidos.
- Comparar la eficiencia de una destilación simple con una fraccionada.

2.2 INTRODUCCIÓN

El proceso de destilación constituye un método excelente para separar dos o más líquidos con puntos de ebullición diferentes, razón por la cual es una técnica valiosa en la purificación de líquidos que sean estables en su punto de ebullición. Este proceso consta de dos etapas: en la primera, el líquido pasa a la fase de vapor y en la segunda este se condensa pasando de nuevo a líquido.

La destilación puede ser: simple o fraccionada. En la destilación simple el líquido se calienta en un balón, ebulle y se convierte en vapor, el cual al pasar a través del condensador regresa nuevamente al estado líquido para ser recogido, como se ilustra en la figura 2.1.

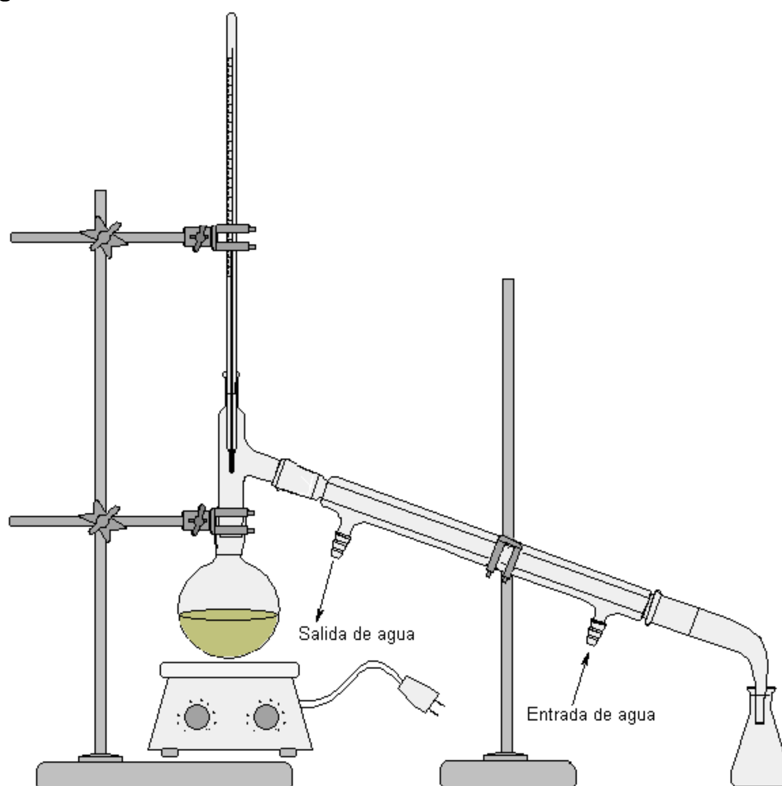


Figura 2.1. Equipo para una destilación simple

En una destilación fraccionada, los vapores pasan a través de una columna de fraccionamiento antes de ser condensados y recogidos (ver figura 2.2). La columna de fraccionamiento proporciona muchas zonas para el intercambio de calor entre el vapor que sube y el condensado que desciende, haciendo posible una serie de vaporizaciones y condensaciones a lo largo de toda la columna. Es decir, una destilación fraccionada equivale a una sucesión de destilaciones simples, lo cual proporciona una separación mucho más eficiente de los componentes de una mezcla.

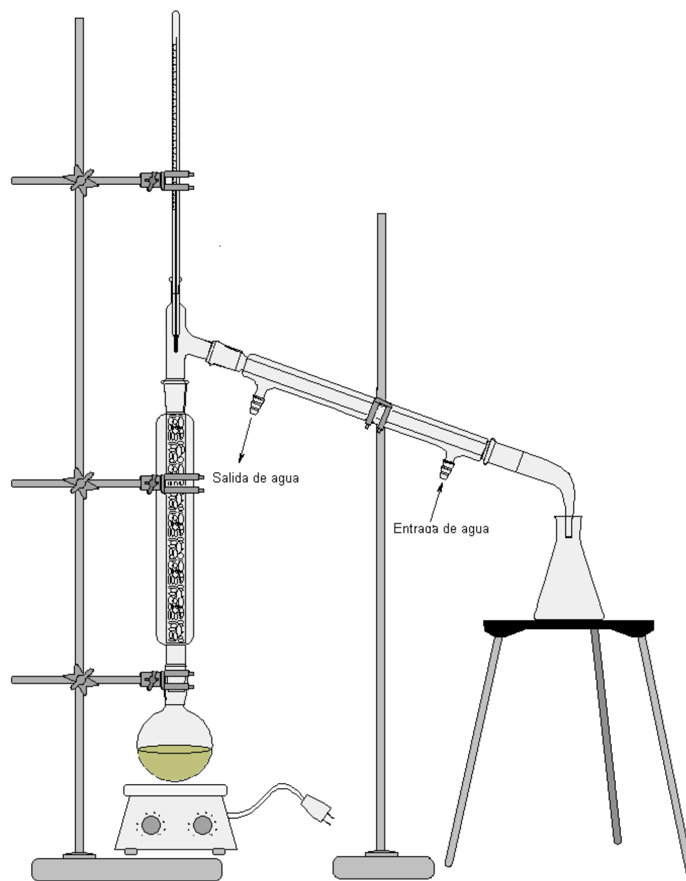


Figura 2.2. Aparato para una destilación fraccionada

La facilidad de separación de compuestos por destilación depende de la diferencia de sus puntos de ebullición. Cualquier mezcla binaria con una diferencia de por lo menos 80 ºC entre sus puntos de ebullición puede ser separada por una destilación simple; mientras que, una mezcla con diferencia entre los puntos de ebullición de sus componentes de 25-80 ºC debe ser separada mediante destilación fraccionada. Mezclas de líquidos cuya diferencia entre sus puntos de ebullición sea menor de 25 ºC deben ser separadas mediante el empleo de procedimientos especiales.

Para efectuar una buena destilación simple o fraccionada, se deben seguir las siguientes recomendaciones:

1. La velocidad de la destilación no debe ser mayor a 2 gotas por minuto.

2. El extremo superior del bulbo del termómetro debe quedar justamente a la altura de la horizontal que pasa por la parte inferior del tubo lateral del adaptador de tres vías, de tal manera que todo el bulbo sea bañado por los vapores calientes ascendentes (figuras 2.1 y 2.2).

3. La destilación debe realizarse siempre con lentitud, pero sin interrupciones.

4. Para obtener una ebullición continua y regulada deben agregarse al balón de destilación trozos de porcelana o perlas de ebullición, para evitar sobrecalentamiento de los líquidos. Los pequeños poros de estos materiales constituyen un lugar adecuado para la formación de núcleos de burbujas. Si el líquido se deja cierto tiempo a una temperatura inferior a su punto de ebullición, entonces los poros se llenan de líquido y estos pierden su efectividad.

5. Cuando se destila agua se pueden utilizar tapones de caucho, pero al destilar compuestos orgánicos (principalmente, solventes) se recomienda usar tapones de corcho, lo ideal es el empleo de equipos de destilación de vidrio con uniones esmeriladas.

6. Las pinzas usadas en el montaje deben estar recubiertas con tubos de goma o asbesto para evitar la ruptura del vidrio por el calor o golpes.

2.3 MATERIALES Y REACTIVOS

2.3.1 Materiales

- Balanza
- Cristalizador
- Embudo de cuello corto
- Equipo de destilación simple de 250 mL
- Equipo de destilación fraccionada de 100 mL
- Erlenmeyeres de 25 mL
- Mangueras
- Nueces
- Perlas de ebullición
- Pinzas para soporte
- Plancha de calentamiento
- Probeta de 25 mL
- Soporte universal
- Termómetros
- Tubos de ensayo
- Picnómetro de 5 mL

2.3.2 Reactivos

- Agua
- Etanol
- Isopropanol
- Metanol

2.4 PROCEDIMIENTO

2.4.1 Destilación simple

Montar un equipo para destilación simple con capacidad de 250 mL como se presenta en la figura 2.1.

<<NOTA 2.1>> La gran mayoría de los solventes orgánicos son inflamables, de tal manera que el manejo de estos siempre debe ser cuidadoso, más aún si están cerca de fuentes de calor. Tener presente la ubicación del extintor del laboratorio y recordar el manejo del mismo.

Adicionar 100 mL de la mezcla de solventes que le sea asignada al balón de destilación y de 2 a 4 perlas de ebullición; ajustar todas las conexiones, poner en posición el termómetro e iniciar el calentamiento de una manera moderada hasta cuando todo el líquido comience a ebullir. Marcar 5 erlenmeyeres de 50 ml para recolectar los destilados indicados en la tabla 2.1, según sea el caso. Regular el calentamiento de tal manera que se recolecten 2 mL/min del respectivo destilado.

<<NOTA 2.2>> Por norma general el balón de destilación no se debe llenar más de la mitad de su capacidad y generalmente la destilación finaliza cuando el volumen destilado sea 2/3 del volumen adicionado.

Anotar la temperatura a la cual empieza a destilar y recolectar todo el destilado posible antes de que la temperatura llegue a ser constante; cambiar inmediatamente el erlenmeyer colector cuando la temperatura sea constante y recibir ahora todo el destilado a esa temperatura; repetir el cambio de recipiente colector cada vez que la temperatura varíe 2 ºC. Depositar en sus respectivos frascos las fracciones separadas y anotar los resultados de la destilación simple en la tabla 2.1**:**

Tabla 2.1. Datos para análisis en la destilación de la mezcla asignada

Colectado	Mezcla de solventes asignada		
	Volumen del destilado	Rango de temperatura ºC del destilado	Densidad absoluta
I			
II			
III			
IV			
V			

Terminar el calentamiento y permitir que el balón de destilación se enfríe para tomar la última fracción o residuo.

Utilizar un picnómetro para determinar la densidad absoluta de las cinco fracciones colectadas. Finalmente, con la ayuda de una tabla de densidad de soluciones acuosas-alcohólicas (ver anexo 2) obtener la composición de los colectados.

Construir con sus datos, un gráfico de temperatura del destilado contra composición del destilado en fracción molar.

2.4.2 Destilación fraccionada

Montar un equipo de destilación fraccionada como el de la figura 2.2. Adicionar la mitad de la capacidad del balón de destilación de la misma mezcla empleada para realizar la destilación simple, adicionar también, de 2 a 4 perlas de ebullición. Destilar la mezcla lentamente, recolectar el destilado bajo las mismas consideraciones indicadas en el proceso de destilación simple; es decir, cambiar de recipiente colector cada vez que la temperatura aumente, tomar los datos solicitados en la tabla 2.1 y obtener la densidad de los colectados.

Obtener un gráfico de temperatura de destilación contra composición del destilado en fracción molar.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir los solventes destilados a los recipientes para solventes orgánicos residuales halogenados o no halogenados según sea el caso. En el caso de emplear acetona para la limpieza del material de vidrio, depositar los desechos en el frasco para solventes orgánicos residuales.

2.5 PREGUNTAS

1. Definir el punto de ebullición en términos de la presión de vapor.

2. Como afecta la temperatura de ebullición de un líquido, las siguientes situaciones: a) impurezas no volátiles b) variación de la presión.

3. Comparar los resultados de los dos tipos de destilación. ¿Cuál es más eficiente?

4. Un líquido puro tiene punto de ebullición constante, pero un líquido que ebulle a temperatura constante no necesariamente esta puro. Analizar y explicar su respuesta.

5. Un líquido orgánico comienza a descomponerse a 80 ºC. Su presión de vapor a esta temperatura es de 36 mm Hg. ¿Cómo podría destilarse este líquido?
6. Indicar cómo se obtienen los diferentes componentes de un crudo de petróleo.

7. ¿Cómo se puede separar una mezcla de líquidos cuya diferencia entre sus puntos de ebullición es menor a 25ºC?

8. ¿Cómo se pueden obtener aceites esenciales, fragancias florales y aromas de frutas?

2.6 BIBLIOGRAFÍA

Amsterdamsky, C. (1998). An Integrated Extraction/Crystallization/Distillation Experiment J. Chem. Educ. 75, 219.

Brewster, R.Q., VanderWerf, C.A., McEwen, W.E. (1974) Curso de química orgánica experimental. 1ª ed, Editorial Alhambra S.A, España. 199p.

Durst, H.D., Gokel, G.W. (1985). Química orgánica experimental. Editorial Reverté S.A, España. 287p.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Lawler, R.G., Parker, K.A. (1986). Efficient distillation in the microscale laboratory. J. Chem. Educ. 1986, 63, 1012.

Mashava, P.M., Alonge, L.E., Mlenga, F. (1989). Title Chemistry from waste products: Fractional distillation of used engine oil. J. Chem. Educ. 66, 1042.

Roberts., R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

PRÁCTICA Nº 3

DESTILACIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR Y EXTRACCIÓN CONTINUA

3.1 OBJETIVOS

- Extraer aceites esenciales vegetales utilizando la técnica por arrastre con vapor de agua y extracción continua con disolventes orgánicos (en Soxhlet y a reflujo).

- Comparar la eficiencia y selectividad de las técnicas de extracción empleadas, así como sus ventajas y desventajas.

- Analizar la composición a través de cromatografía en capa delgada de los extractos obtenidos mediante las diferentes técnicas empleadas.

3.2 INTRODUCCIÓN

La destilación simple, fraccionada, al vacío, o por arrastre con vapor son todas modificaciones de la técnica básica conocida como destilación.

La destilación por arrastre con vapor es útil para separar compuestos volátiles de otros que lo son muy poco, en particular cuando el punto de ebullición del más volátil es tan elevado que podría descomponerse fácilmente en una destilación simple debido a las altas temperaturas que se pueden alcanzar en el proceso. Este método es poco empleado, debido a las limitaciones del tipo de sustratos que pueden ser utilizados, no es apropiada para compuestos que reaccionan con el agua o para compuestos que tienen presiones de vapor menores de 6.6 KPa a 100 °C.

De otro lado, cuando se desea extraer uno o varios componentes de un sólido, generalmente se usa la técnica conocida como extracción con Soxhlet (extracción en continuo sólido-líquido). En ésta, el solvente se evapora en un balón y el vapor se vuelve a condensar en la cámara de extracción del equipo, la cual contiene el sólido a extraer. Cuando la cámara se llena completamente, la mezcla regresa al balón original, repitiéndose el proceso de manera continua durante el tiempo deseado.

3.3 MATERIALES Y REACTIVOS

3.3.1 Materiales

- Adaptador de tres vías
- Alargadera
- Aro metálico

- Balones de 250 mL y 500 mL con boca esmerilada
- Balón de destilación de 250 mL
- Beaker de 250 mL
- Cámara cromatográfica
- Condensador en espiral
- Condensador recto
- Cristalizador
- Dedal de tela
- Embudo de separación
- Embudo en V
- Equipo Soxhlet de 100 mL
- Erlenmeyeres
- Espátula
- Lámpara de luz ultravioleta (UV)
- Mangueras
- Manta de calentamiento
- Nueces
- Perlas de ebullición
- Pinzas para soporte
- Probeta de 250 mL
- Rotaevaporador
- Soporte universal
- Termómetro
- Tubo capilar
- Tubo de vidrio en "U"
- Viales

3.3.2 Reactivos

- Obtener previamente, en base seca 50 g de uno de los siguientes materiales: hojas de eucalipto, cáscaras de limón, naranja, semillas de cardamomo, anís, clavos de olor, canela, coco, maní o cualquier material que contenga aceite esenciales.
- Acetato de etilo
- Cloruro de sodio
- Dicloro metano
- Éter etílico
- Hexanos
- Sulfato de sodio anhidro
- Placas cromatográficas
- Yodo

3.4 PROCEDIMIENTO

3.4.1 Destilación por arrastre con vapor

3.4.1.1 Procedimiento sin equipo esmerilado

Depositar 300 mL de agua destilada en el balón generador de vapor (No 1) y 40g del material a extraer cortado en pequeños trozos en el balón de destilación (No 2). Unir los dos balones por medio de un tubo en "U" de vidrio y conectar al balón No 2 un condensador (Ver figura 3.1a).

<<NOTA 3.1>> El balón productor de vapor debe ser de mayor capacidad que el balón donde se encuentra el material vegetal, no olvidar adicionar perlas de

ebullición a este balón y tener cuidado para no obstruir la “U” de vidrio que conecta los dos balones.

<<NOTA 3.2>> El tubo en “U” debe tener como mínimo un diámetro de 1 cm para que el flujo de vapor sea suficiente y la extracción se lleve a cabo de manera apropiada; en lo posible el tubo debe entrar en contacto directo con el material vegetal pero debe estar al menos 1 cm por encima del nivel del agua en el balón No 1.

<<NOTA 3.3>> Revisar y asegurar bien las uniones para evitar fugas de vapor.

Calentar hasta ebullición el balón No 1 a fin de generar el vapor que pasará al balón No 2, extrayendo de esta manera el aceite esencial, que inmediatamente es arrastrado por el vapor de agua en un proceso de co-destilación. Suspender el calentamiento cuando el volumen del agua sea 1/3 de la adicionada en el balón No 1.

<<NOTA 3.4>> El balón productor de vapor debe ser calentado unos grados por encima de la temperatura del vapor para evitar que se condense en el balón que contiene la muestra vegetal.

Transferir el destilado a un embudo de separación y extraer el aceite esencial del destilado con acetato de etilo. Desechar la fase acuosa y agregar a la capa orgánica 0.5 g de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua remanente. Filtrar o decantar el extracto seco y evaporar el solvente en un rotaevaporador, pesarlo y guardarlo en un vial. Con esta muestra (M_1) y los extractos que se obtengan en los siguientes experimentos se realizará una cromatografía de capa delgada (CCD) para comparar los resultados.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Desechar la capa acuosa por el fregadero adicionando abundante agua y el material vegetal extraído en el basurero.

3.4.1.2 Procedimiento con equipo esmerilado

Realizar un montaje como el que se ilustra en la figura 3.1b y adicionar agua hasta la mitad de la capacidad de un balón de 250 mL, triturar y depositar 40 g del material vegetal en un adaptador de tres vías el cual ha sido acoplado al balón y a un condensador, como se ilustra en la figura 3.1b. Amarrar el tapón del adaptador con un alambre maleable.

Calentar el balón con el agua y esperar a que el vapor formado pase a través de la muestra a ser destilada por arrastre con vapor, continuar destilando hasta cuando el volumen del agua sea 1/3 de la adicionada. Transferir el destilado a un embudo

de separación y extraerlo de igual manera que en el numeral 3.4.1.1. Esta será marcada como la muestra M_2.

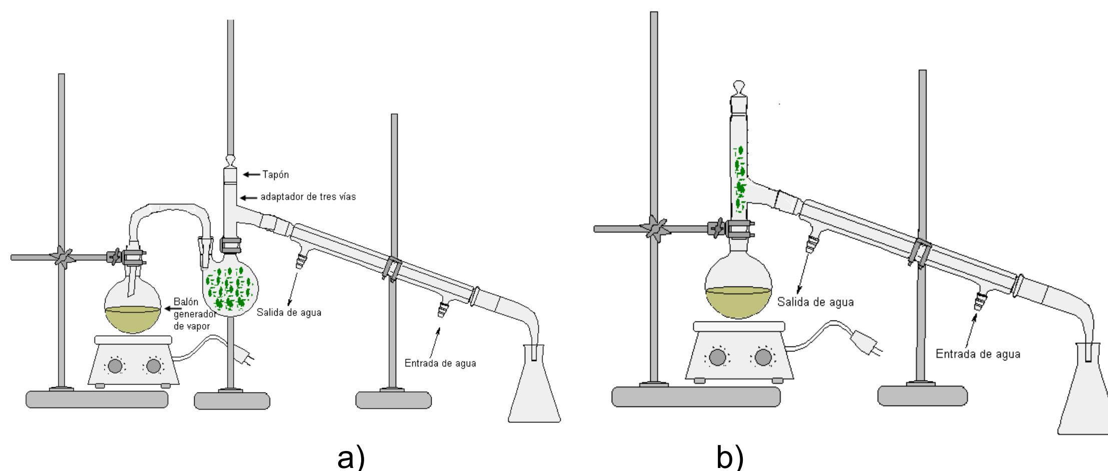


Figura 3.1. Montajes para la extracción por arrastre con vapor.

3.4.2 Extracción en continuo sólido-líquido: Soxhlet

Depositar en el dedal de extracción 40 g de material vegetal seco y molido, llevarlo a la cámara de extracción del Soxhlet y adicionar 125 mL de diclorometano a un balón de 250 mL y montar el equipo que se presenta en la figura 3.2a.

<<NOTA 3.5>> El material vegetal a emplear debe ser del mismo tipo que se empleó para la destilación por arrastre con vapor para poder hacer la comparación de sus componentes por CCD.

Calentar el diclorometano a ebullición hasta cuando se llene la cámara de extracción y el solvente drene de nuevo al balón (sifón) arrastrando el aceite. En esta práctica, permitir que el solvente sifone unas dos o tres veces. Sin embargo, el proceso se puede repetir muchas veces para conseguir una extracción cuantitativa agotando el material.

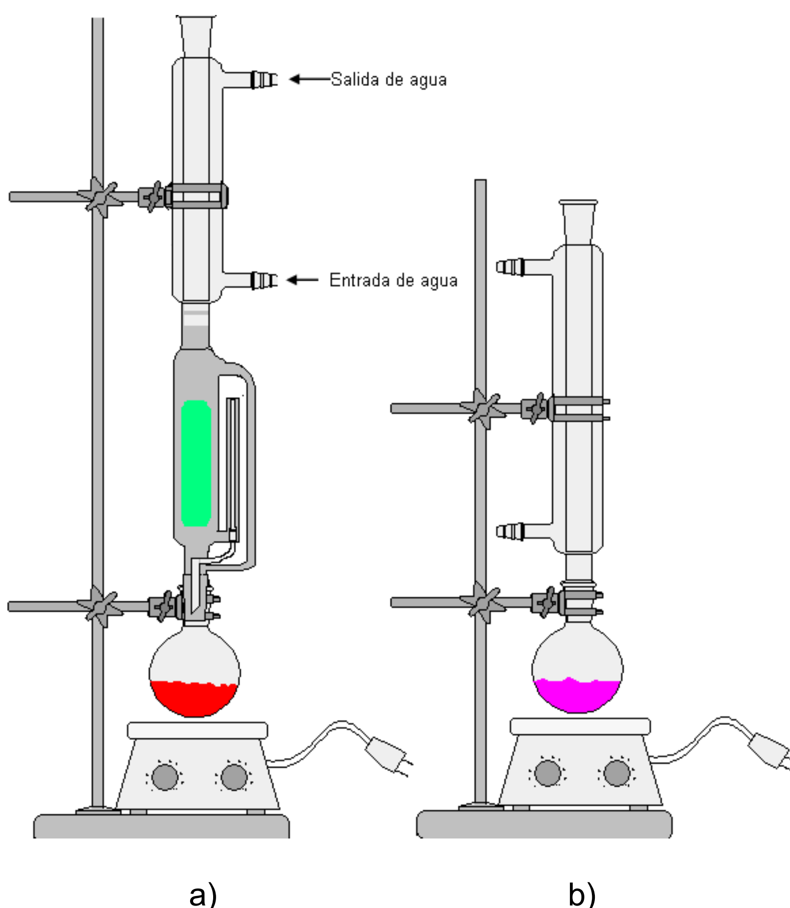
<<NOTA 3.6>> Retirar el calentamiento después de la última sifoneada y esperar sin quitar la refrigeración hasta cuando se enfrié el sistema. Desensamblar el sistema en el interior de una cabina extractora.

Evaporar el solvente en un rotaevaporador, pesar la cantidad de aceite esencial obtenido y guardarlo en otro vial marcado como muestra 3 (M_3) para analizarlo por cromatografía de capa delgada (CCD).

3.4.3 Extracción en continuo sólido-líquido: Reflujo

Depositar 40 g del material vegetal cortado en trozos pequeños en un balón de reflujo de 250 mL y adicionar 150 mL de acetato de etilo. Calentar a reflujo durante
30 minutos para extraer el aceite esencial como se muestra en la figura 3.2b.
<<NOTA 3.7>> Contabilizar el tiempo de reflujo desde cuando cae la primera gota de disolvente condensado.

Desmontar el equipo y decantar o filtrar el extracto obtenido, secarlo con sulfato de sodio anhidro y transferirlo a un recipiente limpio y seco. Destilar el exceso de solvente en un equipo de destilación simple o en un rotaevaporador. Pesar el extracto obtenido y guardarlo en otro vial marcado como muestra 4 (M_4).



a) b)

Figura 3.2. Equipo para extracción continua sólido-líquido: a) Soxhlet b) Reflujo

Finalmente, comparar, por CCD los extractos obtenidos en los 4 experimentos. Para ello aplicar las 4 muestras (M_1, M_2, M_3 y M_4) en la misma cromatoplaca y eluirla con el sistema hexano-acetato de etilo (1:1). Visualizar primero con luz ultravioleta y luego revelar con yodo.

<<NOTA 3.8>> La explicación y el procedimiento detallado para el desarrollo de la cromatografía de capa delgada (CCD) se presenta en la práctica 6.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar cada uno de los destilados en el recipiente respectivo para solventes recuperados, eliminar la mezcla empleada como sistema de elusión en el frasco para solventes residuales, los capilares en el contenedor de vidrio quebrado y la sílica gel en el frasco para desechos de este material.

3.5 PREGUNTAS

1. Determinar el porcentaje de aceite presente en la muestra vegetal extraída y definir cuál procedimiento fue el más eficiente.

2. ¿Qué ventajas tiene la extracción Soxhlet frente a un procedimiento consistente en extraer en frío varias veces (Lixiviación) con distintas porciones de diclorometano?

3. Explicar el mecanismo físico que permite que el equipo Soxhlet drene.

4. Consultar cuál es el mayor constituyente del aceite esencial del material vegetal trabajado por su grupo y definir que pruebas químicas se pueden efectuar para reconocer o identificar el componente principal.

5. ¿Qué industrias utilizan la técnica de destilación por arrastre con vapor?

6. ¿Cuál son los principales usos de los aceites esenciales?

7. ¿Qué otro(s) método(s) se emplea para la extracción de aceites esenciales?

8. ¿Es posible reemplazar el agua por otro solvente para aplicar la destilación por arrastre con vapor?

9. ¿Que alternativa se plantea para la producción de grandes cantidades (toneladas) de aceites esenciales?

10. Con base en los resultados y observaciones de la CCD, ¿cuál de los tres métodos de trabajo permite aislar con mayor pureza al aceite esencial del material vegetal usado?

3.6 BIBLIOGRAFÍA

Adam, D.J., Mainwaring, J., Quigley, M.N. (1996). Soxhlet Extraction of Caffeine from Beverage Plants. J. Chem. Educ. 73, 1171.

Ali, I.A. (1996) Compact Steam Distillation Apparatus. J. Chem. Educ. 73, 285.

Clausen, T.P. (1988). A simple apparatus for continuous steam distillations. J. Chem. Educ. 65, 92.

Ellervik, U., Grundberg, H. (1999). A Microscale Vacuum Distillation Apparatus for Simple Separations. J. Chem. Educ. 76, 986.

Escobar, G. Echeverri, F. Manual de laboratorio para el curso de separaciones químicas. 85p.

Gómez, M.R. Manual de experimentos química orgánica I. Universidad Nacional Autónoma de México.

Gujarathi, D.B., Ilay, N.T. (1993). Continuous water circulation distillation: A modification of steam distillation. J. Chem. Educ. 70, 86.

Hampp, A. (1996). The Extraction of Caffeine from Tea: A Modification of the Procedure of Murray and Hansen. J. Chem. Educ. 73, 1172.

Sanz, B., Raigón, M.D., Llorens, J.A., Llopis, R. (2002). Prácticas de química orgánica: Experimentación y desarrollo. Editorial U.P.V.

Solano, E., Pérez, E., Alonso, F. (1991). Prácticas de laboratorio de química orgánica. Secretariado de publicaciones Universidad de Murcia. 174p.

Sullins, D.W., Denton, T.T., Eisenbraun, E.J. (1996). Soxhlet Apparatus and Chromatography Columns Combined. J. Chem. Educ. 73, 380.

PRÁCTICA Nº 4

EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

4.1 OBJETIVOS

- Determinar cual tipo de extracción líquido-líquido (simple o múltiple) es más eficiente.
- Aislar un compuesto orgánico presente en una solución mediante extracción líquido-líquido.

4.2 INTRODUCCIÓN

La distribución de solutos entre dos fases es el resultado de fenómenos como la partición y la adsorción. El primero implica la diferencia de solubilidad de una sustancia en dos solventes inmiscibles; mientras que el segundo esta basado en la atracción selectiva de una sustancia presente en un líquido o una mezcla de gases sobre la superficie de una fase sólida.

El proceso de extracción implica la remoción selectiva de uno o más componentes de un sólido, un líquido o una mezcla de gases sobre fases separadas. La sustancia es extraída por su capacidad para distribuirse en dos fases inmiscibles que están en contacto, de la distribución entre estas dos fases dependerá la solubilidad relativa del soluto en cada fase.

Uno de los métodos mas empleados para separar un compuesto orgánico de una mezcla es la extracción líquido-líquido. Este proceso se utiliza para aislar productos naturales así como para purificar compuestos producidos en síntesis orgánica.

La extracción implica la agitación de una solución que contiene el compuesto de interés (**X**) con un solvente inmiscible en el cual el componente deseado es más soluble que en la solución inicial. Después de iniciado el proceso los solventes forman dos fases las cuales se pueden separar. Entonces, el compuesto (**X**) se distribuye entre las dos fases presentes de acuerdo con su solubilidad relativa. La relación de solubilidad se designa como ***coeficiente de distribución*** (K_d), el cual es una constante de equilibrio que posee un valor característico para cada compuesto y par de solventes a una temperatura determinada y se expresa así:

$$K_d = \frac{C_1}{C_2} = \frac{S_1}{S_2}$$

Donde C_1 y C_2 corresponde a las concentraciones de (**X)** en g/mL en cada fase, S_1 y S_2 a las solubilidades de (**X**) en los solventes inmiscibles 1 y 2 respectivamente.

En general, para un volumen determinado de líquido extractivo, la eficiencia de la extracción aumenta con el número de las mismas. Por lo tanto, para la extracción de un compuesto determinado es más efectivo realizar varias extracciones con volúmenes pequeños del solvente extractor (extracción múltiple) que con una sola extracción con el mismo volumen total en una sola porción (extracción simple).

Algunos de los solventes orgánicos más utilizados en extracción son: éter etílico, éter de petróleo, diclorometano, cloroformo y tetracloruro de carbono. El uso de un solvente depende de la solubilidad del material a extraer en el mismo y de la facilidad con que el solvente puede ser removido del soluto.

4.3 MATERIALES Y REACTIVOS

4.3.1 Materiales

- Aros
- Beakeres 100 mL
- Cristalizador
- Embudo de separación de 125 mL con tapa y llave de teflón
- Embudo en V
- Equipo de filtración al vacío 250 mL
- Erlenmeyeres
- Gradilla
- Papel de filtro
- Pinzas
- Pipetas
- Probeta
- Soporte universal
- Tubos de ensayo
- Vidrio de reloj

4.3.2 Reactivos

- Acido clorhídrico 12 M
- Cloroformo
- Cristal violeta 2 mg/L
- Diclorometano
- Hidróxido de potasio 1.5 M
- Solución de acetanilida/ácido benzóico (80 mg/L) en CH_2Cl_2
- Sulfato de magnesio anhidro

4.4 PROCEDIMIENTO

4.4.1 Manejo general del embudo de separación

El instrumento utilizado en las extracciones líquido-líquido es el embudo de separación, el cual se muestra en la figura 4.1a, el tapón y la llave de este pueden ser de dos tipos: de vidrio o de teflón; las últimas son las mejores. Este equipo siempre debe ser colocado en un aro (nunca en una pinza) el cual estará sujeto a un soporte universal (ver figura 4.1a). Antes de transferir la solución a separar se debe verificar que la llave este cerrada y posteriormente con la ayuda de un embudo en “V” de tallo largo se depositarán la solución a extraer y el solvente extractor (ver figura 4.1b), se tapa el embudo y se inicia la agitación.

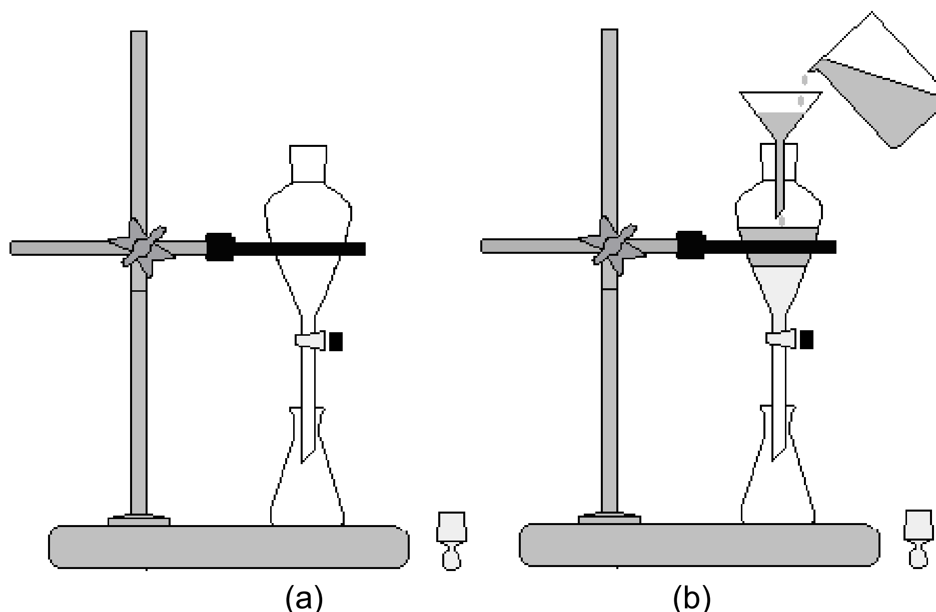


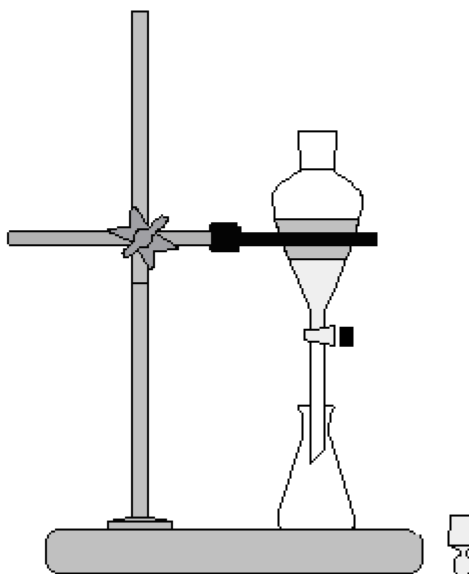
Figura 4.1. Montaje de un embudo de separación

Como se observa en la figura 4.2a, el embudo debe manejarse con ambas manos, con una se sujeta el tapón y con la otra se manipula la llave. Para iniciar la extracción, el embudo (con el tapón en su lugar y la llave de paso cerrada) se debe agitar suavemente. Posteriormente, con el vástago hacia arriba (y teniendo cuidado de no dirigirlo a ninguna persona) se abre lentamente la llave de paso para liberar la presión interna. Nuevamente se cierra la llave de paso y se repite este procedimiento hasta cuando se libere una cantidad pequeña de presión. Finalmente, se debe agitar el embudo vigorosamente por algunos segundos, liberar la presión y depositar el embudo en el aro metálico, se retira el tapón y se espera un tiempo prudencial para permitir la separación de las fases como se muestra en la figura 4.2b.

<<NOTA 4.1>> El sacudir la solución vigorosamente durante 30 segundos es generalmente suficiente para permitir que el soluto entre en equilibrio con los solventes.

<<NOTA 4.2>> Al liberar la presión frecuentemente, previene la acumulación de gases, los cuales pueden causar la expulsión del tapón, la llave de paso o en casos extremos la ruptura del embudo. Se debe poner cuidado especial al lavar soluciones ácidas, con bicarbonato o con carbonato, puesto que estos producen un gran volumen de CO_2 en el interior del embudo de separación.





(a) (b)

Figura 4.2. Manejo de un embudo de separación durante el proceso de extracción

Una vez separadas las fases, se debe drenar la capa inferior por la llave y solo si es estrictamente necesario se transfiere la superior por la boca del embudo utilizando un embudo en “V” para evitar posible contaminación.

<<NOTA 4.3>> Para determinar la naturaleza de las capas se puede hacer una prueba de solubilidad de la siguiente manera: se toma un tubo de ensayo y se le adicionan 2 ml de agua destilada, se dejan caer gotas de la capa inferior del embudo. Si se disuelven son acuosas. Además no se debe eliminar ninguna solución hasta el final del proceso.

Con frecuencia se forman emulsiones durante el proceso de extracción. Estas pueden romperse mediante uno de los siguientes procedimientos:

- Giros suaves al líquido del embudo de separación, mantenido en el aro y en posición normal
- Agitar vigorosamente la emulsión con una varilla de vidrio
- Saturar la capa acuosa con cloruro de sodio
- Centrifugar.

4.4.2 Extracción simple

Transferir 10 mL de una solución acuosa de cristal violeta (2 mg/L) a un embudo de separación de 125 mL y adicionar 10 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). Extraer siguiendo el procedimiento descrito en el numeral 4.4.1, colocar el embudo de separación en el aro y permitir que las capas se distribuyan. Cuando las fases se

hayan separado completamente, transferir la capa de diclorometano a un erlenmeyer de 50 mL y la capa acuosa a un tubo de ensayo.

4.4.3 Extracción en etapas o múltiple

4.4.3.1 Cristal violeta

Transferir 10 mL de una solución acuosa de cristal violeta (2 mg/L) a un embudo de separación de 125 mL y adicionar 5 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). Extraer siguiendo el procedimiento del numeral 4.4.1 y obtener la primera fase de diclorometano. Extraer nuevamente la capa acuosa remanente con otra porción de 5 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). Unir la nueva capa de diclorometano con la primera y transferir la capa acuosa a un tubo de ensayo.

Comparar la efectividad de las dos extracciones a través de la intensidad del color que presenta cada una de las fases finales acuosas tanto en la extracción simple como en la múltiple, además compararlas con las de la solución inicial.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir la capa de diclorometano al recipiente para solventes residuales halogenados y desechar la capa acuosa por el fregadero adicionando agua en abundancia.

4.4.3.2 Separación de acido benzóico y acetanilida

Adicionar a un embudo de separación 25 mL de una solución de ácido benzóico y acetanilida (80 g/L) en diclorometano y extraer con una solución 1.5 M de hidróxido de potasio (KOH). (Calcular el volumen necesario de KOH 1.5 M, para reaccionar con el ácido benzóico). Repetir dos veces más la extracción con el mismo volumen de KOH 1.5 M. Separar la fase acuosa de la de diclorometano. Combinar las fases de diclorometano entre sí y guardarlas, lo mismo que las acuosas.

Lavar la capa de diclorometano con 20 mL de agua destilada en un embudo de separación. Transferir la capa de diclorometano a un erlenmeyer y adicionar 0.4 g de sulfato de magnesio anhidro. Filtrar la solución y evaporar o realizar una destilación simple del diclorometano. Pesar la cantidad seca de acetanilida obtenida, entregar el peso y la acetanilida al monitor.

Enfriar la capa acuosa en un baño de hielo y adicionar lentamente y con agitación ácido clorhídrico 12 M hasta pH ácido. Recoger el precipitado de ácido benzóico formado por filtración, secar, pesar, entregar el peso y el ácido benzóico al monitor.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir el diclorometano al recipiente para solventes residuales halogenados y el ácido benzóico a un frasco marcado para este material.

4.5 PREGUNTAS

1. ¿Qué aspectos son importantes en la selección de un solvente para una extracción líquido-líquido?

2. Realizar un esquema para separar una mezcla desconocida conformada por los compuestos: ácido benzóico, anilina y tolueno en proporciones iguales.

3. ¿Qué procedimientos se pueden utilizar para extraer o separar mezclas sólidas y líquidas?

4. ¿Qué es una emulsión? ¿Cuál de los procesos para romper emulsiones es el más recomendado, analizar y explicar su respuesta?

6. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas de usar éter como solvente extractor?

7. ¿Por qué compuestos como alcoholes, aldehídos, cetonas, entre otros, requieren extracciones sucesivas para ser separados de la solución acuosa?

4.6 BIBLIOGRAFÍA

Adams, R., Johnson, J.R., Wilcox Jr, C.F. (1963). Laboratory experiments in organic chemistry. 5th ed. The MacMillan Company, USA. 560p.

Behrman, E.J. (1998). Rediscovery of an Extraction Technique. J. Chem. Educ. 75, 80.

Brewster, R.Q., VanderWerf, C.A., McEwen, W.E. (1974) Curso de química orgánica experimental. 1ª ed, Editorial Alhambra S.A, España. 199p.

de León, D.G.L., Guidote Jr, A.M. (2003). Solvent Extraction Using Safe and Commonly Available Materials To Demonstrate the Difference in Solubility of Two Mixed Solutes. J. Chem. Educ. 80, 436.

Guha, P.Kr., Guha, R. (1992). Principle of extraction of solute by solvent. J. Chem. Educ. 69, 73.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Kelly, T.R. (1993). A simple, colorful demonstration of solubility and acid/base extraction using a separatory funnel (TD). J. Chem. Educ. 70, 848.

Leonard, J.E. (1981). A practical introduction to separation and purification techniques for the beginning organic chemistry laboratory. J. Chem. Educ. 58, 1022.

Love, B. (1994). Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solutions (TD). J. Chem. Educ. 71, 517.

Palleros, D.R. (1995). Liquid-Liquid Extraction: Are Extractions with V/n mL of Solvent Really More Effective Than One Extraction with V mL?. J. Chem. Educ. 72, 319.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

Sonnenberger, D.C., Ferroni, E.L. (1989). Visible spectrophotometric determination of the partition coefficient of methyl violet: A microscale extraction experiment. J. Chem. Educ. 66, 91.

PRÁCTICA Nº 5

PURIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS POR RECRISTALIZACIÓN

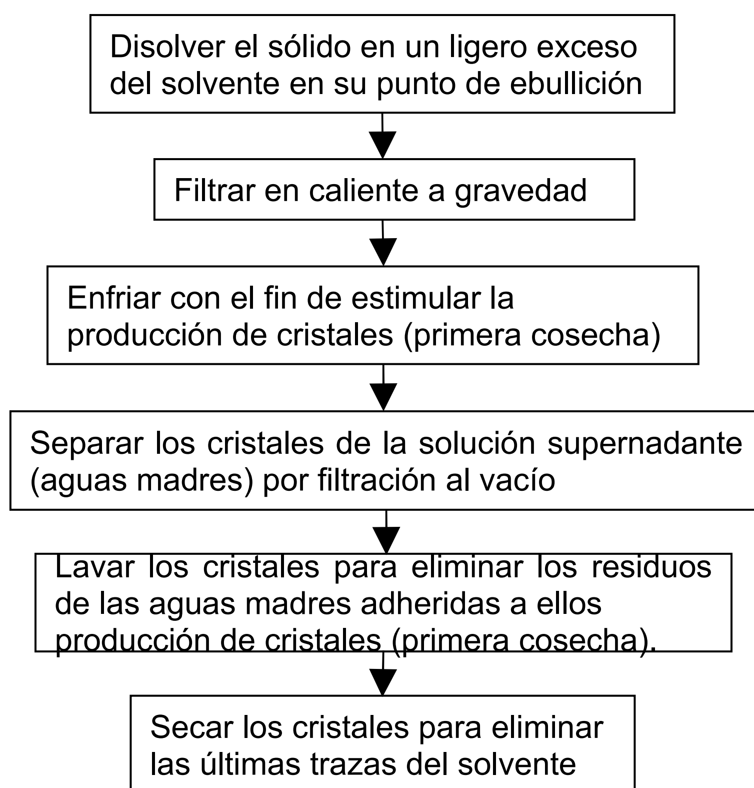
5.1 OBJETIVO

- Purificar mediante recristalización compuestos orgánicos sólidos.

5.2 INTRODUCCIÓN

El método de mayor empleo para la purificación de sólidos es la recristalización. Esta operación generalmente implica la disolución de la masa de cristales impuros en un solvente caliente el cual al enfriarse permite la obtención de los cristales. En la figura 5.1 se presentan las etapas generales implicadas en el proceso de recristalización.

Fig



ura 5.1 Esquema general del proceso de recristalización.

5.2.1 Escogencia del solvente

La selección de un buen solvente para la recristalización de un compuesto es de importancia crucial en el proceso de purificación. Un buen solvente para este

propósito debe ser aquel que disuelva una cantidad apropiada de la sustancia a recristalizar a temperatura elevada, pero solo una cantidad pequeña a baja temperatura. El solvente debe disolver las impurezas aún a temperatura ambiente y ser eliminado fácilmente de los cristales de la sustancia purificada. También es indispensable que el solvente no reaccione con la sustancia a ser purificada y además, debe ser de fácil manipulación, económico, de baja inflamabilidad y toxicidad.

Los sólidos que presentan grupos polares (-OH, $-NH_2$, -COOH, entre otros), se disolverán fácilmente en solventes polares.

El orden de polaridad creciente de los solventes más comunes es el siguiente:

HEXANO < ETER < ETANOL < AGUA < ACIDO ACETICO.

En el anexo 3 se encuentra una tabla con información variada de los solventes más empleados en muchos de los procedimientos de un laboratorio de química.

Al seleccionar un solvente para la purificación de una sustancia dada, se deben considerar los siguientes aspectos:

1. Tipo de impureza a eliminar. Se conocen las siguientes categorías de impurezas:

- Impurezas mecánicas: Se eliminan fácilmente al filtrar la solución en caliente puesto que son insolubles en todos los solventes comunes.

- Trazas de materiales colorantes: Se eliminan calentando la solución con una pequeña cantidad de carbón activado u otro agente decolorante.

<<NOTA 5.1>> Se debe evitar un exceso del agente decolorante dado que éste puede absorber parte del compuesto que se está recristalizando o puede convertirse en el principal contaminante de la muestra.

- Impurezas más solubles en el solvente: estas son eliminadas fácilmente por filtración dado que se retienen en las aguas madres.

- Impurezas menos solubles en el solvente: las impurezas de este tipo son muy difíciles de eliminar, puesto que se disuelven considerablemente en el solvente caliente y al enfriar para inducir la formación de los cristales, también cristalizan contaminando el producto. Por esta razón, se debe escoger un solvente que disuelva las impurezas rápidamente aún a temperatura ambiente.

5.2.2 Etapas en el proceso de cristalización

5.2.2.1 Disolución del sólido

Transferir una cantidad determinada del sólido a un erlenmeyer, adicionar un poco del solvente y calentar hasta ebullición. (Adicionar perlas de ebullición). Continuar adicionando solvente y calentar hasta cuando todo el sólido se haya disuelto. Adicionar una pequeña cantidad adicional del solvente. Para solventes con bajo punto de ebullición, se recomienda trabajar con baño de María. Para solventes con altos puntos de ebullición se deben usar estufas eléctricas o mantas.

<<NOTA 5.2>> Nunca se deben usar llamas cuando se trabaja con solventes volátiles y/o inflamables, en su lugar se debe emplear un baño de María. Sin embargo, siempre se debe estar atento a la posibilidad de un incendio.

5.2.2.2 Filtración en caliente

Las impurezas insolubles son eliminadas en este punto al filtrar por gravedad la solución caliente (ver figura 5.2a). Uno de los mayores problemas es la cristalización prematura del compuesto sobre el papel de filtro. Para reducir esto se pueden tomar las siguientes precauciones:

- Usar un embudo de tallo corto.
- Calentar el embudo antes de usarlo.
- Doblar adecuadamente el papel de filtro.
- Transferir al embudo, pequeñas cantidades de la solución caliente. El resto se debe mantener hirviendo, si hay necesidad, se debe suministrar un exceso del solvente, entre el 3 al 5%. Este exceso se puede eliminar una vez se haya terminado la filtración mediante la evaporación del solvente. Lo cual se debe hacer en el interior de una cabina extractora de gases y no se debe usar llama.

Si después de todas estas precauciones hay cristalización sobre el papel de filtro, se puede entonces adicionar unos pocos mililitros del solvente puro caliente, hasta cuando se redisuelvan.

La filtración se puede lograr utilizando un embudo Buchner o Hirsch. Antes de iniciar la filtración se aplica succión y se adiciona un poco del solvente sobre la superficie total del papel de filtro.

5.2.2.3 Enfriamiento de la solución

Si en el filtrado se forman cristales se debe calentar la solución para redisolverlos, ésta se dejará en reposo para que se enfríe a temperatura ambiente. Este procedimiento produce generalmente cristales de tamaños intermedios (Los

cristales o muy grandes o muy pequeños son generalmente menos puros). Si no se forman los cristales se induce la cristalización raspando las paredes internas del erlenmeyer con un agitador de vidrio o mediante la adición de una semilla del cristal.

Cuando no se forman cristales a temperatura ambiente, se puede enfriar la mezcla a 0 ºC con un baño de hielo. Recordar que hay solventes que a 0 ºC solidifican.

5.2.2.4 Recolección de los Cristales

Los cristales deben ser cosechados por filtración al vacío de la mezcla fría (ver figura 5.2b). El papel de filtro utilizado debe cubrir todos los huecos del embudo Buchner y no debe estar doblado por los lados.

Si después de haber transferido toda la solución hay cristales que aún permanecen en el interior del erlenmeyer tomar una pequeña cantidad del filtrado, agitarla y transferirla rápidamente al embudo, filtrar nuevamente al vacío.

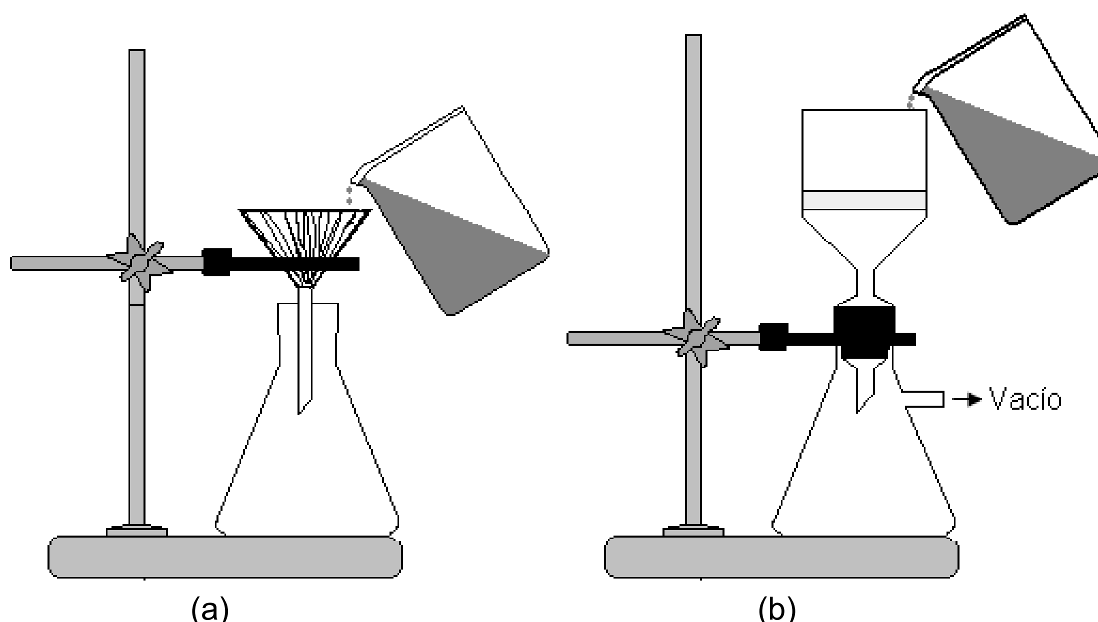


Figura 5.2 Montajes para los diferentes tipos de filtración (a) filtración por gravedad, (b) filtración al vacío utilizando embudo Buchner.

5.2.2.5 Lavado de los Cristales

Enjuagar los cristales con una pequeña cantidad del solvente frío, para eliminar trazas de líquido que haya quedado adherido. Secar los cristales al hacer pasar aire a través de ellos por unos minutos. Dispersar los cristales sobre un vidrio de reloj para que se sequen completamente. El tiempo de secado depende del solvente.

Si un producto cristalino ha sido depositado por un solvente no volátil es recomendable enjuagarlos con un solvente volátil, pero teniendo en cuenta detalles particulares para este procedimiento. Así, se deben lavar los cristales primero con el mismo solvente no volátil puro, para eliminar impurezas similares que se encuentren en las aguas madres, y luego se puede usar el solvente volátil para ayudar a eliminar, al no volátil. Aquel solvente se elimina al evaporarse rápidamente.

5.3 MATERIALES Y REACTIVOS

5.3.1 Materiales

- Beaker
- Cristalizador
- Embudo en “V” de tallo corto
- Equipo de filtración al vacío
- Equipo para toma de punto de fusión
- Erlenmeyeres
- Espátula
- Estufa
- Mechero
- Mortero
- Papel Filtro
- Perlas de ebullición
- Pipetas
- Probeta
- Tubo capilar
- Tubo de ensayo
- Varilla de agitación
- Vidrio de reloj

5.3.2 Reactivos

- Acido acético
- Acetanilida
- Acetona
- Carbón Activado
- Cloroformo
- Diclorometano
- Hexanos
- Etanol
- Eter
- Metanol
- Muestra problema

5.4 PROCEDIMIENTO

5.4.1 Purificación de la acetanilida

Pesar 1 g de acetanilida cruda y transferirlos a un erlenmeyer de 250 mL. Disolver la muestra en la menor cantidad posible de agua hirviendo. Asegurar la solubilidad completa de la amida adicionando 5 mL más de agua.

<<NOTA 5.3>> Si la muestra esta muy coloreada, adicionar aproximadamente 0,1 g de carbón activado en pequeñas proporciones para evitar la sobreproducción de burbujas. Finalmente, calentar la mezcla nuevamente, por unos dos minutos.

Filtrar por gravedad la solución caliente usando un papel de filtro bien doblado y un embudo de tallo corto. Recolectar el filtrado en un erlenmeyer de 250 mL y realizar las siguientes etapas: cristalización, aislamiento, enjuague y secado. Guardar el producto seco para determinar el punto de fusión.

El filtrado de la primera cosecha de cristales se transfiere a un erlenmeyer y se concentra por ebullición hasta un cuarto del volumen inicial con el propósito de obtener una segunda cosecha de cristales. Los procedimientos realizados en la etapa anterior se repiten con ciertas modificaciones, como: la no utilización de carbono activado, si la solución es cristalina. Secar los cristales y tomar el punto de fusión, si el de la segunda cosecha es menor que el de la primera, se deben recristalizar.

<<NOTA 5.4>> Para secar los cristales se debe tener cuidado que la estufa, no debe tenga una temperatura superior a la del punto de fusión de la muestra; en caso de no conocer este dato se debe secar a 60 °C.

5.4.2 Purificación de una muestra cruda desconocida

5.4.2.1 Procedimiento para encontrar la solubilidad del compuesto a purificar.

- En solventes puros: transferir a un tubo de ensayo aproximadamente 20 mg del sólido y adicionar 0.5 mL del solvente. Verificar si el sólido es soluble a temperatura ambiente. Si no lo es, calentar con moderación para determinar si se produce o no la solubilidad. Observar si el sólido se disuelve parcial o totalmente en dicho solvente. Si el soluto es moderadamente soluble, adicionar una pequeña cantidad del solvente y calentar con el propósito de disolver la totalidad de la muestra. Si ésta se disuelve, enfriar para asegurar la cristalización del sólido a esa concentración.

<<NOTA 5.5>> No olvidar la inflamabilidad de muchos de los solventes y la posibilidad de generar incendios.

- En mezclas de solventes: algunas veces un compuesto orgánico se disuelve mucho o muy poco en un solvente particular, para modificar esto se trabaja con mezclas de solventes. Los siguientes pares de solventes se utilizan comúnmente:

Alcohol-agua, ácido acético-agua, alcohol-éter etílico, éter de petróleo-éter etílico.

En general, se procede de la siguiente manera: disolver la muestra en el solvente más soluble y posteriormente adicionar gradualmente el segundo solvente en el cual el sólido puede ser menos soluble, hasta cuando la cristalización sea inminente.

Durante el curso de esta operación, la temperatura debe ser alta, cercana al punto de ebullición. Se debe continuar implementando las operaciones descritas de 5.2.2.2 a 5.2.2.5 descritas en la introducción, hasta obtener la primera cosecha de cristales de la muestra desconocida y determinar los puntos de fusión de los mismos.

Las siguientes sugerencias pueden ser importantes:

- Triturar finamente los cristales de la muestra.

- Si los cristales se disuelven completamente en un solvente frío, desecharlo y comenzar con otro nuevo.

- Si el sólido no se disuelve libremente en el solvente frío, aún después de triturarlo, calentar la mezcla hasta su punto de ebullición. Si no se disuelve se debe descartar y se debe utilizar un nuevo solvente, preferiblemente uno de un tipo diferente al anterior.

- No confundir la fusión del compuesto con la disolución del mismo. Cuando el soluto funde aparecen burbujas de aspecto aceitoso en el solvente caliente.

- Eventualmente se encontrará un solvente el cual disolverá el compuesto libremente en caliente y muy poco como sea posible en frío.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Eliminar los capilares en el contenedor de vidrio quebrado, las aguas y los compuestos sólidos obtenidos en recipientes marcados para este fin.

5.5 PREGUNTAS

1. ¿Cómo debe doblarse adecuadamente el papel filtro para ser utilizado en un procedimiento de filtración por gravedad?

2. ¿Cómo actúan los agentes clarificantes? Además del carbono activado qué otras sustancias se usan con este mismo fin?

3. En un catálogo de Química consultar los puntos de fusión y algún dato referente a la solubilidad de los siguientes compuestos:
a. *m*-Dibromobenceno
b. Benzaldehído
c. Antraceno
d. *p*-bromo-anilina
e. Alcanfor

Sugerir cuál de los solventes (o mezclas de ellos) etanol, éter, hexanos y agua pueden utilizarse para la recristalización de los compuestos arriba mencionados. Justificar su respuesta.

4. Explicar dos métodos que se pueden utilizar para purificar muestras sólidas

5. ¿Qué tipo de impurezas se eliminan en cada una de las filtraciones llevadas a cabo en el proceso de recristalización?

6. ¿Cómo se puede realizar un equipo de sublimación sencillo?

5.6 BIBLIOGRAFÍA

Adams, R., Johnson, J.R., Wilcox Jr, C.F. (1963). Laboratory experiments in organic chemistry. 5th ed. The MacMillan Company, USA. 560p.

Brewster, R.Q., VanderWerf, C.A., McEwen, W.E. (1974) Curso de química orgánica experimental. 1ª ed, Editorial Alhambra S.A, España. 199p.

Durst, H.D., Gokel, G.W. (1985). Química orgánica experimental. Editorial Reverté S.A, España. 287p.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Horowitz, G. (2003). A Discovery Approach to Three Organic Laboratory Techniques: Extraction, recrystallization, and Distillation. J. Chem. Educ. 80, 1039.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

PRÁCTICA Nº 6

CROMATOGRAFÍA DE CAPA DELGADA (CCD)

6.1 OBJETIVOS

- Conocer el principio básico de la cromatografía y los factores que intervienen en ella.

- Aplicar la cromatografía de placa delgada para la separación, purificación e identificación de sustancias orgánicas.

6.2 INTRODUCCIÓN

La separación de un compuesto de una muestra compleja es una etapa de vital importancia en la química. Hasta mediados del siglo XX las separaciones analíticas se llevaban a cabo por precipitación, destilación y extracción, los cuales hoy se conocen como métodos clásicos; sin embargo, en la actualidad la mayoría de las separaciones se realizan mediante el empleo de las diferentes técnicas cromatográficas y electroforéticas o a través de modificaciones de estas. La cromatografía se emplea no sólo para separar los componentes de una mezcla, sino también como criterio de pureza e identificación.

La cromatografía opera bajo el principio en el cual los componentes de una mezcla se distribuyen de manera diferente entre dos fases inmiscibles: la fase móvil y la fase estacionaria. La **fase móvil** generalmente es un líquido o un gas que fluye de manera continua sobre la **fase estacionaria** la cual puede ser un sólido o un líquido. La diferencia de afinidad entre cada uno de los constituyentes de la mezcla con la fase móvil y la estacionaria produce un equilibrio dinámico donde cada componente es selectiva y temporalmente retenido por la fase estacionaria, para luego ser removido por la fase móvil. Aquellos materiales que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con mayor rapidez. Como consecuencia de las distintas movilidades los constituyentes de una muestra se separan en bandas o zonas discretas las cuales pueden analizarse cualitativa o cuantitativamente.

Existen varios tipos de cromatografía entre los que se destacan de acuerdo a los procesos de separación (físicos, químicos o mecánicos):

- Cromatografía de adsorción
- Cromatografía de partición
- Cromatografía de filtración por geles (o tamices moleculares)

- Cromatografía de intercambio iónico

Así mismo, existen varias técnicas que se aplican a algunos de los tipos de cromatografía mencionados:

- Cromatografía de capa delgada (CCD)
- Cromatografía de capa preparativa (CCP)
- Cromatografía de columna (CC)
- Cromatografía de papel (CP)
- Cromatografía gaseosa (CG)
- Cromatografía líquida (CL)

Según la técnica empleada habrá consideraciones particulares para las distintas etapas del proceso cromatográfico; sin embargo, y de manera general, se puede decir que este consta de cuatro etapas principales:

1) Preparación de la placa o columna: implica la disposición espacial que adoptará la fase estacionaria.
2) Siembra: se refiere al contacto inicial de la mezcla a separar con la fase estacionaria, para su posterior desarrollo.
3) Desarrollo: es el paso de la fase móvil a través de la fase estacionaria permitiendo la separación de la muestra.
4) Detección: implica la localización de las zonas en que se encuentran los compuestos ya separados, tanto para los que tienen color como para cuando éstos no poseen color.

En la CCD el adsorbente se coloca en forma de una capa delgada adherida sobre un soporte rígido, que pueden ser placas de vidrio, aluminio o poliéster. Posteriormente la muestra se siembra con un capilar sobre la placa, la cual para su desarrollo se introduce en una cubeta o cámara cromatográfica que contiene el eluente (la fase móvil). La cámara se cierra y el eluente asciende por la placa por capilaridad sobre el adsorbente arrastrando a las sustancias de la muestra en mayor o menor medida según sus características realizándose así las separaciones de las mismas. En la figura 6.1 se presenta un ejemplo del siguiente proceso cromatográfico:

A una distancia (2-3 cm) del borde inferior de la placa se siembran a la izquierda el patrón y a la derecha la muestra; luego se sumerge la placa en la fase móvil para su desarrollo, desorbiendo selectivamente a los distintos componentes de la mezcla, pasando por los estados a), b), c) y d) de la figura 6.1. De la observación de la CCD de la figura 6.1, se puede concluir que la sustancia más "retenida" fue ■ y la que más eluyó fue ▲, mientras que ● se desplazó en forma intermedia y podría tratarse (según la distancia recorrida) de la muestra que se sembró como patrón (comparar con el Rf del patrón).

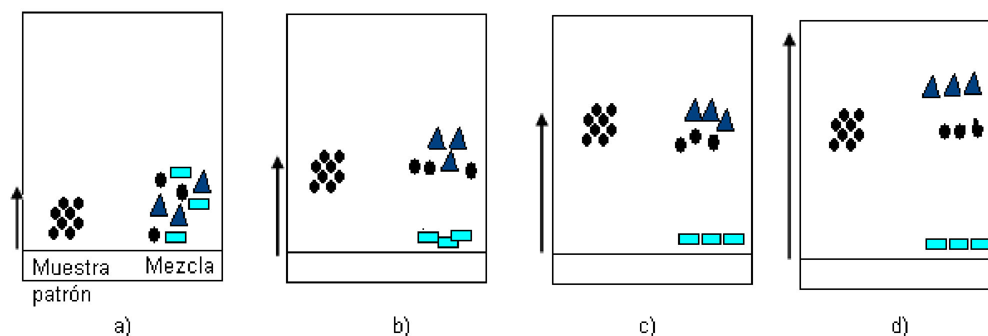


Figura 6.1. Esquema de una separación cromatográfica en capa delgada

6.3 MATERIALES Y REACTIVOS

6.3.1 Materiales

- Aspersor de placas
- Cámaras cromatográficas
- Estufa
- Papel filtro
- Placas para cromatografía
- Secador
- Lámpara ultravioleta
- Mechero
- Pipetas
- Pinzas
- Tubo capilar

6.3.2 Reactivos

- Acetato de etilo
- Acetona
- Acido acetilsalicílico
- Acido sulfúrico 10% en etanol
- Aspirina
- Cafeína
- Cafiaspirina
- Cloroformo
- Diclorometano
- Etanol
- Eter etílico
- Hexanos
- Metanol
- Muestras de extractos vegetales
- Yodo

6.4 PROCEDIMIENTO

6.4.1 Separación por cromatografía en capa delgada

Trazar una línea tenue con un lápiz suave a 1.5 cm del extremo inferior de la placa y otra a 1.0 cm del extremo superior de la misma, señalar puntos separados entre sí de aproximadamente 0.5 cm y marcarlos para identificar apropiadamente las muestras que serán sembradas. Sumergir una micropipeta en la muestra a sembrar y tocar con esta un punto de siembra en la placa, permitiendo que el

compuesto fluya sobre la cromatoplaca; esperar que el solvente se evapore y aplicar nuevamente la muestra objeto de análisis (ver figura 6.2a), repetir el proceso 6 veces.

<<NOTA 6.1>> Las cromatoplacas deben ser calentadas a 110 °C durante una hora antes de ser usadas (activación), la presencia de agua sobre la superficie del adsorbente disminuye su capacidad de separación. No se debe tocar el adsorbente con los dedos.

<<NOTA 6.2>> Las micropipetas pueden ser elaboradas al estirar tubos capilares en la llama de un mechero de alcohol.

<<NOTA 6.3>> En lo posible, cada muestra a sembrar debe tener su propia micropipeta; de lo contrario, al cambiar de una muestra a la siguiente, se debe enjuagar apropiadamente la pipeta con acetona.

<<NOTA 6.4>> Los puntos de siembra deben ser pequeños, las manchas grandes se superponen en el proceso de elusión dañando el proceso de separación.

Sembrar la muestra 6 veces en el primer punto, 12 en el segundo y 24 veces en el tercero para determinar el efecto de la concentración de la misma en la separación.

Cortar un papel filtro del tamaño interno de la cámara cromatográfica a usar, preparar el solvente y depositarlo en la cámara de tal manera que este quede a una altura de 0.5-0.8 centímetros de la cámara. Introducir el papel de filtro y seguidamente sumergir la placa, tapar la cámara y esperar hasta cuando el solvente de elusión alcance la línea superior dibujada como se ilustra en la figura 6.2b. Retirar la placa y permitir que la placa se seque en el interior de una cabina extractora.

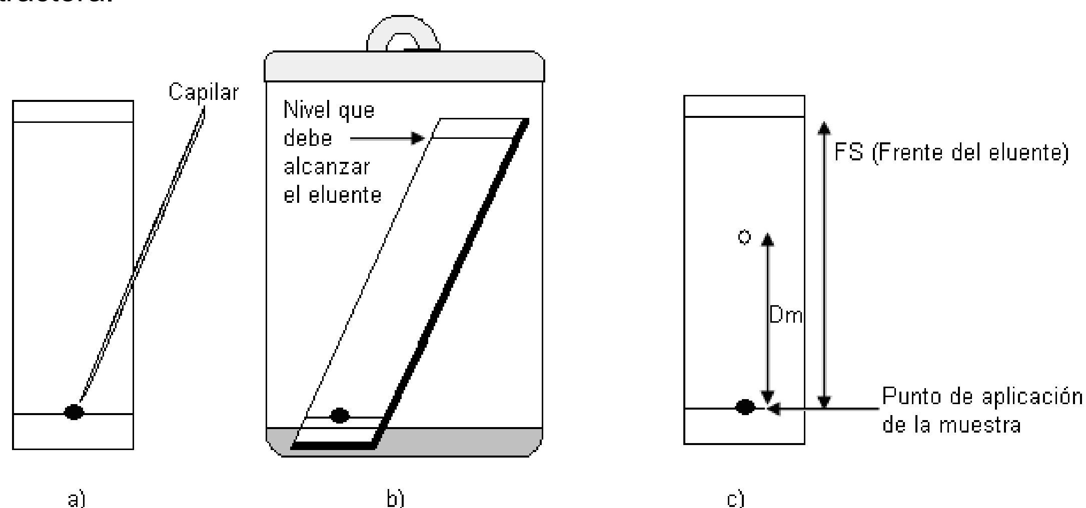


Figura 6.2. Etapas de una cromatografía de capa delgada

6.4.2 Obtención del Rf en CCD

La distancia que la mancha de un compuesto particular recorre en la placa, en relación a la distancia recorrida por la fase móvil es constante, bajo condiciones controladas de todas las variables (composición del eluente, adsorbente, espesor de la fase estacionaria, temperatura y cantidad de sustancia). Esta relación de distancias se llama factor de retardo **Rf** y se expresa como una fracción decimal adimensional:

$$Rf = \frac{Dm}{FS}$$

Dónde *Dm* y FS son las distancias recorridas por la muestra y el eluente respectivamente (ver figura 6.2c).

Utilizar uno de los siguientes solventes de elusión según le indique el profesor o el monitor:

- Hexanos-acetato de etilo (9:1)
- Hexanos-acetato de etilo (7:3)
- Clorofomo-metanol (8:2)

<<NOTA 6.5>> En la preparación de la fase móvil los solventes que componen la mezcla deben ser adicionados comenzando por el mas polar y terminando por el menos polar; por ejemplo, en la preparación de la mezcla $CHCl_3$-MeOH-H_2O, primero se debe adicionar el H_2O, luego el MeOH y finalmente el $CHCl_3$.

<<NOTA 6.6>> La fase móvil en la cámara no debe quedar por encima de la línea en la que se sembraron las muestras en la placa.

<<NOTA 6.7>> Después de iniciado el proceso de separación, la cámara no debe ser movida ni destapada.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Eliminar los sistemas para la elusión en el frasco para solventes residuales, no olvidar clasificarlos según sean clorados o no. Los capilares irán al contenedor de vidrio quebrado.

6.4.3 Detección de las muestras

Los componentes de la mezcla pueden ser detectados de varias maneras:

- Si estos son coloreados pueden ser observados directamente.
- Algunos compuestos pueden ser detectados al observar la placa bajo luz ultravioleta (UV), como estas manchas desaparecen al eliminar la luz UV, se debe marcar su contorno con un lápiz para registrar su ubicación.

- La placa puede ser introducida en un recipiente cerrado que contenga cristales de yodo, cuyos vapores forman complejos con varios grupos orgánicos, generalmente esta reacción es reversible por lo cual hay que marcar con lápiz las manchas para registrar su ubicación.
- En algunos casos es necesario rociar las placas con reveladores específicos, los cuales, de acuerdo al tipo de compuesto a caracterizar producen reacciones coloreadas y permiten la visualización de las manchas. Este proceso es destructivo.

Revelar las placas primero con luz UV y posteriormente con yodo. Colocar las placas en una cabina extractora de gases y permitir que todo el yodo sea eliminado de la placa; finalmente rociar con ácido sulfúrico al 10% en etanol y someterla a calentamiento a 110°C durante 5 minutos. Anotar como resultados el color de las manchas con cada uno de los reveladores empleados y observar si cambian de color con el tiempo.

<<NOTA 6.8>> Tener precaución con el manejo de los reveladores, todos, incluso la luz UV pueden ser potencialmente nocivos.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Raspar la sílica gel de las placas y desecharla en el recipiente para residuos de este material, entregar los vidrio al monitor.

6.4.4 Efecto de la polaridad de las sustancias y de los eluentes.

Tomar 3 cromatoplacas y aplicar las muestras A y B entregadas por el profesor en las tres placas. Eluir la primera cromatoplaca con hexanos, la segunda con AcOEt y la tercera con MeOH. En cada caso, después de evaporar el eluente, revelar como se indicó en el numeral 6.4.3 y anotar las observaciones.

6.4.5 La CCD como criterio parcial de identificación.

Sembrar en dos placas la muestra problema que le sea asignada y los patrones, encontrar experimentalmente el sistema adecuado para la separación cromatográfica, revelar adecuadamente, comparar e identificar su muestra.

6.5 PREGUNTAS

1. ¿Cuál es el efecto de la concentración en la separación cromatográfica?

2. ¿Cuál es el mejor eluente para las muestra A y B del numeral 6.4.4? ¿Cuál de las muestras es más polar? ¿Por qué?

3. Determinar el Rf de cada una de las manchas visualizadas en las separaciones cromatográficas llevadas a cabo.

4. ¿Según los Rf obtenidos en cada una de las placas cuál fue la mejor separación?

5. ¿Cuál es la estructura química de la sílica gel, de la alúmina y del Florosil®, del RP-18 (C-18) y de la Sephadex®? Dibujar un segmento de la estructura de cada uno de estos soportes.

6. ¿Considera usted que la temperatura a la cual se realiza la CCD tiene algún efecto en el proceso de separación?

7. ¿Qué efecto tiene sobre la separación de la muestra la longitud de la placa?

8. Calcular el índice de polaridad de cada una de las fases móviles empleadas en el desarrollo de esta práctica.

9. Con relación a la figura 6.2 ¿cuál es el componente mas polar de la mezcla?, ¿Cuál el menos polar?

10. Si la figura 6.1 muestra una separación empleando un soporte en fase normal ¿cuál sería el orden de elusión de la misma muestra pero en una fase reversa?. Dibujar el esquema utilizando los mismos símbolos de la figura 6.1.

11. ¿Cómo se podría utilizar la CCD para determinar cuantitativamente el contenido de cafeína en un preparado farmacéutico?

12. ¿Se podría utilizar la CCD para seguir la evolución de determinada reacción química?, ¿Cómo planearía el experimento?

13. Cuáles son los principales agentes cromogénicos para caracterizar por CCD los diferentes tipos de compuestos orgánicos (aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, etc.)?.

14. Qué información le suministra el Rf en una CCD y como puede ser empleado para futuras separaciones por cromatografía de capa delgada preparativa y de columna?.

15. Cómo se elaboran las cromatoplacas de placa delgada?.

6 BIBLIOGRAFÍA

Ahuja, S. (2003). Chromatography and separation science. Academic Press. USA. 250p.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Levine, S.G. (1996). TLC Developing Chamber for Screening Column Chromatography Fractions. J. Chem. Educ. 73, 77.

Levine, S.G. (1990). Identification of unknowns by melting point and thin-layer chromatography in combination. J. Chem. Educ. 1990, 67, 972.

Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K. (1994). Microscale organic laboratory: with multistep and multiscale synthesis. Third edition. John Wiley & Sons, Inc. USA. 764p.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman. T.A. (2001). Principios de análisis instrumental. 5ª ed, McGraw-Hill/Interamericana de España. 991p.

Reynolds, R.C., O'Dell, C.A. (1992). A thin-layer and column chromatography experiment adapted for use in secondary schools: A quick, safe, colorful, convenient introduction to two basic techniques. J. Chem. Educ. 69, 989

Svoronos, P., Sarlo, E. (1993). Separation of methylene blue and fluorescein: A microscale undergraduate experiment in column chromatography. J. Chem. Educ. 70, A158.

PRÁCTICA Nº 7

CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA (CC)

7.1 OBJETIVOS

- ❖ Separar los componentes de una mezcla mediante cromatografía de columna.

- ❖ Determinar la pureza de las fracciones colectadas a través de cromatografía de capa delgada.

7.2 INTRODUCCIÓN

En cromatografía de columna, la fase estacionaria esta depositada en un tubo vertical o columna (normalmente de vidrio) y tanto la muestra a analizar como la fase móvil, son adicionadas por la parte superior de la columna permitiendo que fluyan a través de esta (por gravedad o por presión externa). Como se explicó en la introducción de la práctica 6, el equilibrio establecido entre la fase estacionaria, la fase móvil y la muestra, dará como resultado la separación de los componentes de la mezcla, los cuales serán recogidos en fracciones como se ilustra en la figura 7.1.

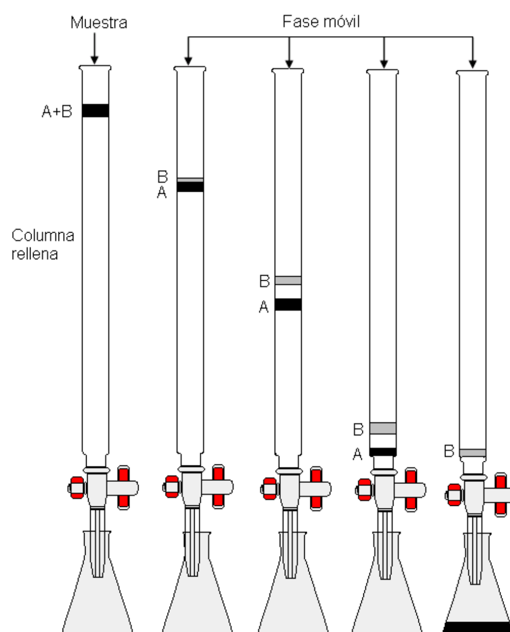


Figura 7.1.Etapas para la separación por cromatografía de columna (CC) de una mezcla constituida por A y B.

La cromatografía de columna se divide en dos categorías dependiendo de cómo fluye el solvente en la columna. Si el solvente fluye por gravedad, se designa como cromatografía de columna por gravedad; si por el contrario el solvente es forzado a través de la columna por aplicación de presión se conoce como cromatografía flash.

Si los compuestos separados en la columna de cromatografía son coloreados, el progreso de la separación puede ser monitoreado visualmente; sin embargo, en la mayoría de las separaciones los compuestos son incoloros, en este caso las fracciones colectadas deben se analizadas por otros métodos como: CCD o espectroscopia de ultravioleta, entre otros.

7.2.1La fase estacionaria

Una buena separación cromatográfica estará sujeta a muchas decisiones entre las cuales se puede mencionar la selección del soporte cromatográfico. Algunas de las fases mas usadas son alúmina (Al_2O_3), sílica gel (SiO_2 xH_2O) y Florosil® (silicato de magnesio activado); así mismo, la separaciones de muestras biológicas se puede realizar con celulosa y Sephadex®.

La fuerza de atracción entre el compuesto orgánico y el soporte sólido depende de la polaridad, de la naturaleza del soporte y de los grupos funcionales presentes en la molécula. En **cromatografía de fase normal** (**CFN**) se emplean soportes polares tales como alúmina o sílica gel con solventes orgánicos de baja a mediana polaridad como fase móvil (ver figura 7.1). Bajo estas condiciones, compuestos que contienen grupos carboxílos u otros grupos funcionales polares son retenidos fuertemente por el soporte y se requiere del empleo de eluentes más polares para liberarlos. **En cromatografía de fase reversa** (**CFR**), la fase estacionaria no será polar y se emplearán fases móviles muy polares como se ilustra en la figura 7.2; bajo estas condiciones los compuestos no polares serán retenidos por la fase estacionaria mientras que las moléculas polares son fuertemente atraídas por la fase móvil. El orden de elusión es inverso en ambos procesos cromatográficos; es decir, los compuestos que eluyen primero en CFN son los más retenidos en CFR y viceversa.

7.2.2 La fase móvil

La selección del solvente empleado como fase móvil es otra decisión que debe ser analizada cuidadosamente para una separación cromatográfica óptima. El mejor solvente, o mezcla de solventes debe ser decidido por ensayo y error. Un buen solvente debe permitir que la elusión se

desarrolle de manera lenta permitiendo el establecimiento del equilibrio necesario entre la muestra y las fases móvil y estacionaria. La habilidad relativa de los diferentes solventes para llevar a cabo la elusión de compuestos se conoce como **poder de elusión**, en la figura 7.2 se presenta el orden de elusión de los solventes más comúnmente utilizados.

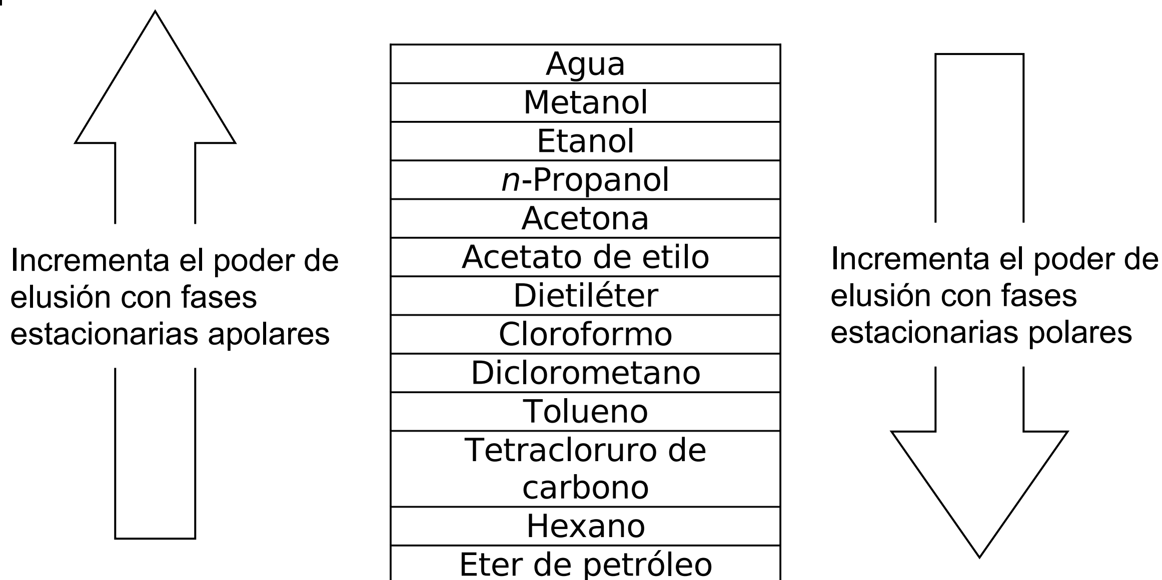


Figura 7.2. Poder de elusión de algunos solventes

7.3 MATERIALES Y REACTIVOS

7.3.1 Materiales

- Aspersor de placas
- Beakeres
- Bureta de 1 x 40 cm
- Cámaras cromatográficas
- Embudo en V de tallo largo
- Estufa
- Erlenmeyeres
- Papel filtro
- Placas cromatográficas
- Secador
- Lámpara ultravioleta
- Mechero
- Pipetas
- Pinzas
- Soporte universal
- Tubo capilar
- Tubos de ensayo
- Varilla de agitación

7.3.2 Reactivos

- Acetato de etilo
- Acetona
- Acido sulfúrico 10% en etanol
- Adsorbente (fase estacionaria)
- Algodón
- Cloroformo

- Diclorometano
- Etanol
- Eter etílico
- Hexanos
- Metanol

7.4 PROCEDIMIENTO

7.4.1 Separación de azul de metileno y naranja de metilo por cromatografía de columna

1.1 Relleno de la columna

Introducir una pequeña porción de algodón y con la ayuda de una varilla de vidrio colocarla en el fondo de la columna (1 x 40 cm), sujetar con una pinza la columna a un soporte universal como se observa en la figura 7.2a.

<<NOTA 7.1>> Emplear como columna de cromatografía una bureta de aproximadamente 1 x 40 cm.

<<NOTA 7.2>> El algodón no debe quedar muy apretado puesto que puede dificultar el paso de la fase móvil.

Existen dos maneras de empacar el soporte para una columna por gravedad, una en suspensión y otra en seco.

- Empacado en suspensión: Adicionar 15 g del adsorbente y 30 mL de la fase móvil (etanol absoluto) en un beaker, agitar hasta obtener una mezcla homogénea. Colocar un erlenmeyer debajo de la columna, verificar que la llave de la columna este cerrada, adicionar fase móvil hasta un cuarto de la columna y transferir el adsorbente a la columna con la ayuda de un embudo, abrir la llave de la columna y permitir que la fase móvil fluya (ver figura 7.2b).

<<NOTA 7.3>> Dar golpes suaves con la mano o un tapón de caucho a la columna para que el adsorbente se deposite de manera uniforme y compacto, evitando la formación de burbujas. El borde superior del adsorbente debe quedar completamente horizontal.

<<NOTA 7.4>> Tener presente que la columna nunca debe secarse.

- Empacado en seco: Colocar un erlenmeyer debajo de la columna, verificar que la llave de la columna este cerrada, adicionar fase móvil (etanol absoluto) hasta la mitad de la columna y transferir porciones del adsorbente a la columna con la ayuda de un embudo en V seco,

de modo que cuando se depositen los 15 g de soporte en la columna no se formen grumos. Colocar un erlenmeyer debajo de la columna, abrir la llave de la misma y permitir que la fase móvil fluya. Tener presentes las notas 7.3 y 7.4.

<<NOTA 7.5>> De manera general, la relación que se emplea entre fase estacionaria y la muestra es de unos 75-90 gramos de fase estacionaria por cada gramo de muestra.

1.2 Adición de la mezcla a separar

Después de verificar que el borde superior de la fase estacionaria esté completamente horizontal se procede a la adición de la muestra, esto se puede hacer de dos maneras, en húmedo o en seco.

- Adición en húmedo: Solubilizar la mezcla compuesta por 5 mg de azul de metileno y 1 mg de naranja de metilo en 2 mL de etanol absoluto (la fase móvil), abrir la llave de la columna y dejar que la fase móvil fluya hasta que tan solo queden 0,5 mm de esta en el tope de la columna, cerrar la llave; tomar con una pipeta Pasteur la muestra y depositarla lentamente en la parte superior de la columna, abrir nuevamente la llave y permitir que la muestra a separar empiece a ser adsorbida. Cerrar la llave cuando el nivel de la fase móvil este ligeramente por encima del borde superior del adsorbente. Adicionar cantidades pequeñas de solvente hasta garantizar que toda la muestra sea incorporada en la sílica.

<<NOTA 7.6>> Evitar dañar el borde superior de la columna, este debe permanecer horizontal durante todo el proceso de separación.

- Adición en seco: Solubilizar la muestra en una mínima cantidad de solvente volátil, adicionar fase estacionaria en proporción 1:3 y evaporar el solvente en un rotaevaporador; abrir la llave de la columna y dejar que la fase móvil fluya hasta que tan solo queden 0,5 mm de esta en el tope de la columna, cerrar la llave; depositar lentamente la muestra sólida sobre la cabeza de la columna con la ayuda de un embudo en V de tallo largo, abrir nuevamente la llave y permitir que la muestra a separar empiece a ser adsorbida. Tener presente la nota 7.4, por tal razón, cerrar la llave cuando el nivel de la fase móvil este ligeramente por encima del borde superior del adsorbente. Adicionar cantidades pequeñas de solvente hasta garantizar que toda la muestra se haya incorporada a la sílica.

<<NOTA 7.7>> Para evitar que la muestra se deposite en un solo lado de la cabeza de la columna se recomienda hacer girar el tallo del embudo por las paredes de la columna.

<<NOTA 7.8>> El espesor de la muestra es un punto crítico para una buena separación, por este motivo es necesario asegurar que esta se adsorba en una banda estrecha.

<<NOTA 7.9>> La cromatografía de columna es una técnica que requiere tiempo y paciencia para obtener compuestos de forma pura ó casi pura.

1.3 Separación

Adicionar el etanol absoluto (eluente) hasta el tope superior de la columna (ver figura 7.2c), abrir la llave de la columna de tal manera que su flujo sea de 2 mL/min y recoger fracciones en tubos de ensayo o erlenmeyeres, cambiar el tubo cada 10 mL; no olvidar marcar cada una de sus fracciones con números consecutivos y tener siempre presente la nota 7.4.

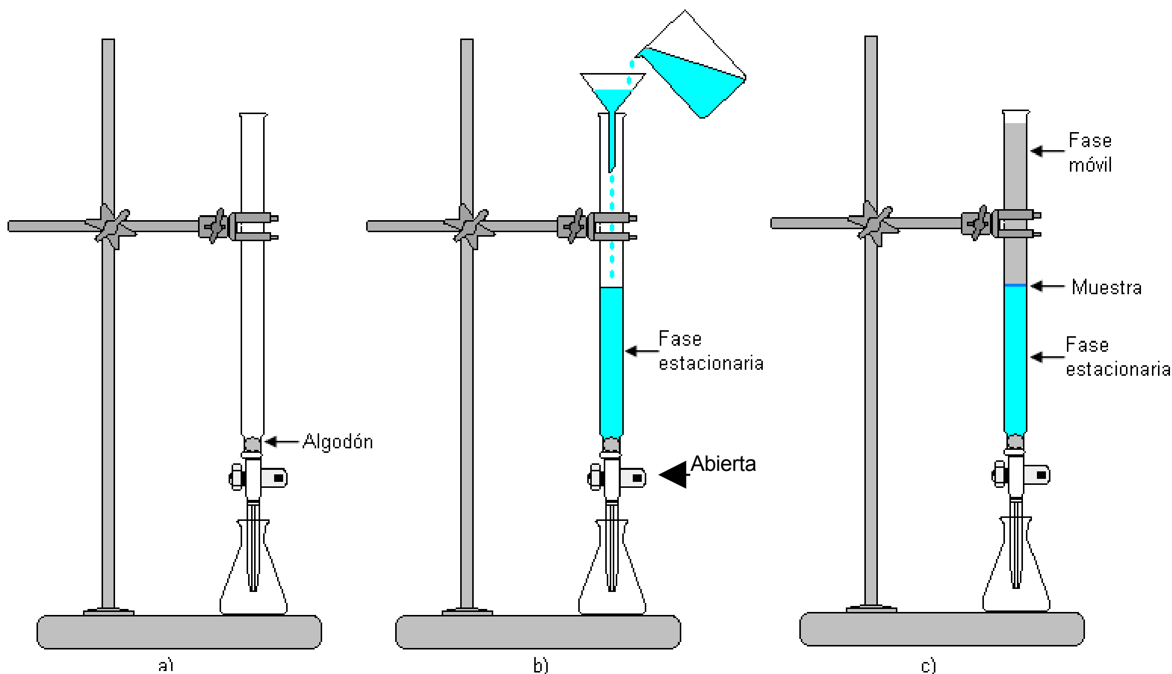


Figura 7.3. Proceso para una columna de cromatografía

7.4.1.4 Detección y evaluación de los compuestos aislados.

Sembrar las fracciones colectadas en una placa de cromatografía, según los resultados de la CCD unir las fracciones y rotaevaporar el solvente.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Al finalizar la separación extraer la sílica gel de la columna y depositarla en un recipiente para su eliminación.

7.5 PREGUNTAS

1. Explicar cómo afecta el diámetro y la altura de una columna cromatográfica la separación de una muestra

2. Ilustrar un proceso de separación cromatográfico indicando el tipo de muestra y sistema de elusión cuando se utilizan las siguientes fases estacionarias:

- Sephadex LH-20
- Diaion HP-40
- Toyopearl HW-40
- Amberlite XAD-4

3. Mostrar las ventajas y desventajas de los métodos utilizados en el empacado de una columna cromatográfica.

4. ¿Cómo se selecciona el soporte para una columna cromatográfica?

5. Explicar las diferencias entre una columna abierta y una flash.

6. En que consiste la cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE y/o HPLC)

7.6 BIBLIOGRAFÍA

Ahuja, S. (2003). Chromatography and separation science. Academic Press. USA. 250p.

Bird, E.W., Sturtevant, F. (1992). Extraction of FD&C dyes from common food sources: Their separation utilizing column chromatography. J. Chem. Educ. 69, 996.

Danot, M., Nahmias, S., Zoller, U. (1984). An undergraduate column chromatography experiment. J. Chem. Educ. 61, 1019.

Guarconi, A.E., Ferreira, V.F. (1988). A simple method for purifying silica gel for column chromatography. J. Chem. Educ. 65, 891.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K. (1994). Microscale organic laboratory: with multistep and multiscale synthesis. Third edition. John Wiley & Sons, Inc. USA. 764p.

Mewaldt, W., Rodolph, D., Sady, M. (1985). An inexpensive and quick method for demonstrating column chromatography of plant pigments of spinach extract. J. Chem. Educ. 62, 530.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

Taber, D.F., Hoerrner, R.S. (1991). Column chromatography: Isolation of caffeine. J. Chem. Educ. 68, 73.

Wright, S.W., Wright, A.S. (1990). A convenient method for preparing chromatography columns. J. Chem. Educ. 67, 517.

PRÁCTICA Nº 8

ANÁLISIS ELEMENTAL CUALITATIVO

8.1 OBJETIVO

- Determinar a través de reacciones de caracterización algunos de los elementos presentes en los compuestos orgánicos.

8.2 INTRODUCCIÓN

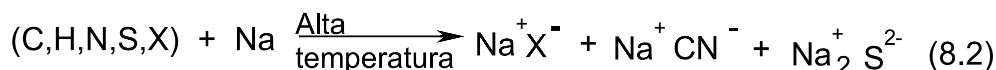
El conocimiento de la composición elemental de un compuesto orgánico implica la detección de elementos tales como carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, halógenos (flúor, yodo, cloro, bromo), los cuales son los más comunes en este tipo de sustancias. Sin embargo, en el análisis orgánico no es muy común emplear pruebas químicas para determinar la presencia de los tres primeros elementos mencionados (C, H, O). Cuando ellos son requeridos, se deben seguir procedimientos de combustión controlados: uno de ellos implica el calentamiento de la muestra con óxido de cobre, el cual transforma el carbono del compuesto orgánico en dióxido de carbono y el hidrógeno, en agua (ecuación 8.1).



$$(C,H) + CuO \longrightarrow Cu + CO_2 + H_2O \quad (8.1)$$

Los demás elementos arriba enunciados son convertidos, por lo general, en iones inorgánicos que posteriormente son detectados mediante reacciones químicas. La etapa de conversión se puede lograr por medio de la fusión con sodio o mediante la oxidación de Schöniger.

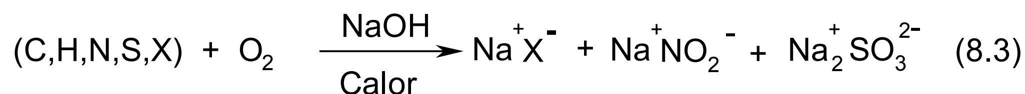
8.2.1 Fusión con sodio (Ecuación 8.2)



$$(C,H,N,S,X) + Na \xrightarrow[\text{temperatura}]{\text{Alta}} Na^{+}X^{-} + Na^{+}CN^{-} + Na_2^{+}S^{2-} \quad (8.2)$$

<< *NOTA 8.1*>> El sodio elemental se mantiene sumergido en hidrocarburos secos. Este elemento es explosivo al contacto con agua. Por ello queda terminantemente prohibido hacer reaccionar el sodio con agua, so pena de consecuencias graves. La utilización de las gafas de seguridad es obligatoria durante el desarrollo de toda la práctica.

8.2.2 Oxidación de Schöniger (Ecuación 8.3)

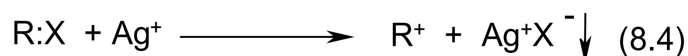


$$(C,H,N,S,X) + O_2 \xrightarrow[\text{Calor}]{\text{NaOH}} Na^{+}X^{-} + Na^{+}NO_2^{-} + Na_2^{+}SO_3^{2-} \quad (8.3)$$

<< NOTA 8.2>> Muchos de los procedimientos para detectar estos elementos son muy sensibles, razón por la cual debe usarse agua desionizada.

8.2.3 Detección rápida de halógenos

La presencia de halógenos también puede ser evidenciada sin la fusión sodica, ni la oxidación de Schöniger. En este proceso la muestra desconocida se calienta durante algunos minutos con una solución de nitrato de plata alcohólica y la aparición de un precipitado insoluble en ácido nítrico diluido, indica la presencia de halógeno (ecuación 8.4).



$$R{:}X + Ag^{+} \longrightarrow R^{+} + Ag^{+}X^{-}\downarrow \quad (8.4)$$

El conocimiento de la composición elemental de un compuesto orgánico es importante por las siguientes razones:

- La selección de métodos experimentales para la caracterización de grupos funcionales y la preparación de derivados.

- La interpretación de espectros de ultravioleta (UV), infrarrojo (IR), de resonancia magnética nuclear (RMN) y de masas (EM).

8.3 MATERIALES Y REACTIVOS

8.3.1 Materiales

- Alambre de cobre
- Beaker
- Embudo en V
- Espátula
- Gradilla
- Lija
- Mechero a gas
- Papel indicador
- Papel filtro
- Pipeta graduada
- Pinza para tubo
- Tubo de ensayo
- Varilla de agitación
- Vidrio del reloj

8.3.2 Reactivos

- Acetato de plomo 5% o 10%
- Acetona
- Acido acético glacial
- Acido clorhídrico diluido
- Acido nítrico concentrado
- Acido nítrico 5%
- Acido sulfúrico 5%
- Acido sulfúrico concentrado
- Agua de cloro
- Cal sodada (1,5 g CaO + 1,5 g NaOH)
- Carbón activado
- Cloruro férrico 5%
- Dióxido de plomo

- Etanol absoluto
- Fluoruro de potasio al 10%
- Hidróxido de sodio al 0.1%
- Muestra de elementos de composición conocida
- Muestra problema
- Nitrato de plata 5%
- Nitrato de sodio
- Nitrito de sodio
- Nitroprusiato de sodio 1%
- Persulfato de potasio
- Polisulfuro de amonio
- Tetracloruro de carbono
- Sodio Metálico
- Solución alcohólica de fluoresceína al 1%
- Sulfato de Hierro II
- Reactivo de fucsina-aldehído

8.4 PROCEDIMIENTO

Sostener en posición vertical con una pinza un tubo de ensayo de 160 x 20 mm, el cual debe estar completamente seco y limpio. Adicionar a este un trocito de sodio metálico limpio de unos 4 mm de lado.

<< NOTA 8.3>> El sodio es un elemento que se oxida al aire, de tal manera que se debe sacar del recipiente que lo contiene y “rasparlo” con una espátula por todas sus caras hasta lograr el brillo metálico.

Calentar con un mechero a gas la parte inferior del tubo hasta fundir el sodio, (momento en el que los vapores del sodio comienzan a elevarse dentro del tubo), puede ser necesario remover el sodio con una varilla de agitación limpia y seca para asegurar su fundición completa. Adicionar 20 mg si es una muestra sólida o 0.5 mL en caso de líquidos, mezclar bien con el sodio y de nuevo calentar el tubo, repetir una vez más este procedimiento y finalmente, calentar el tubo al rojo vivo.

<< NOTA 8.4>> El calentar materiales de vidrio al fuego de un mechero exige la atención completa por parte del analista, no olvidar que se están produciendo vapores peligrosos. Siempre existe la posibilidad de la explosión del tubo y su contenido.

Dejar que el tubo se enfrié y adicionar 1 mL de etanol absoluto para disolver cualquier residuo de sodio que no haya reaccionado. Calentar nuevamente el tubo hasta el rojo vivo y posteriormente enfriar; finalmente adicionar 20 mL de agua desionizada al tubo de ensayo y filtrar. La solución a trabajar debe ser translúcida e incolora en el mejor de los casos, esta se usará para las pruebas específicas que se describen a continuación; para tal efecto, esta solución se denominará solución patrón (Sp). En caso de que esta solución quede coloreada adicionar una pequeña cantidad de carbón activado a la solución y calentar hasta ebullición, posteriormente filtrar a gravedad. En caso de observar aún coloración repetir el procedimiento.

<< NOTA 8.5>> Es posible que durante este último calentamiento, los vapores del alcohol se enciendan en la boca del tubo, esto no afectará el análisis.

8.4.1 Pruebas específicas para los elementos

8.4.1.1 Determinación de halógenos

Método A: Acidular con ácido nítrico 5% 2 mL de la solución patrón contenidos en un tubo de ensayo, hervir suavemente durante unos minutos para expulsar los ácidos cianhídrico y/o sulfhídrico presentes y adicionar de 2 a 4 gotas de solución de nitrato de plata 5%. La aparición de un precipitado denso indica la presencia de cloro, bromo o yodo.

<< NOTA 8.6>> El cloruro de plata es blanco, el bromuro de plata es amarillo pálido y el yoduro de plata es amarillo.

<< NOTA 8.7>> Si sólo se produce una turbidez u opalescencia débil, es probable que se deba a la presencia de impurezas en los reactivos o en el tubo de ensayo usado en la descomposición inicial con sodio.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Si se verifica la presencia de halógenos filtrar, recoger el sólido en el recipiente de desechos halogenados y el líquido en el recipiente de solventes residuales.

Método B: Prueba de Beilstein: Hacer un anillo pequeño en el extremo de un alambre de cobre, el cual ha sido previamente lijado y limpiado con acetona. Calentar en la llama de un mechero a gas hasta cuando la llama quede incolora. Enfriar el alambre e introducir el anillo en el compuesto original para tomar un poco de este, finalmente calentar en la orilla de la llama del mechero. Una llama verde indica presencia de halógenos.

<< NOTA 8.8>> Esta prueba no es muy confiable y siempre deberá confirmarse con la prueba con nitrato de plata, dado que pequeñísimas cantidades de impurezas que contengan halógenos son suficientes para que se produzca una llama verde. No debe ser realizada con líquidos muy volátiles dado que estos pueden evaporarse totalmente antes que el alambre sea calentado lo suficientemente para producir la descomposición; además, algunos compuestos que no contienen halógenos al exponerlos a la llama adquieren un color verde y por tal razón dan falsos positivos, tal es el caso de derivados de la quinoleína y la piridina, ácidos orgánicos, la urea y el cianuro de cobre.

Método C: Determinación de bromo y yodo: Transferir 3 mL de la solución patrón a un tubo de ensayo, acidular con ácido sulfúrico 5% y hervir durante algunos minutos, enfriar la solución y adicionar 1 mL de tetracloruro de carbono; posteriormente mezclar con una gota de agua de cloro, recién preparada. La producción de un color púrpura indica la presencia de yodo. Continuar la adición de agua de cloro (gota a gota) y agitar la solución después de cada adición. Si el

color púrpura desaparece y es reemplazado por uno café rojizo, es indicativo de la presencia de bromo.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Recoger los desechos en el recipiente de residuos halogenados.

Método D: Determinación de bromo: transferir 3 mL de la solución patrón en un tubo de ensayo, adicionar 3 mL de ácido acético glacial y 0.1 g de dióxido de plomo. Colocar sobre la boca del tubo de ensayo una tira de papel filtro humedecido con el reactivo de fucsina-aldehído y calentar el tubo hasta ebullición. Si hay bromo presente en la solución, los vapores virarán el color del papel a violeta.

<< *NOTA 8.9*>> Los cloruros y cianuros no producen ningún color, sin embargo, los yoduros dan un color azul.

Se puede reemplazar el reactivo de fucsina-aldehído por una solución alcohólica de fluoresceína al 1%. En este caso, los vapores de bromo hacen que el papel se vuelva rosa debido a la formación de eosina.

<< *NOTA 8.10*>> Ni los cloruros ni los cianuros interfieren esta prueba, sin embargo, los yoduros dan color café.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Recoger los desechos en el recipiente de residuos halogenados.

Si las pruebas anteriores para bromo y yodo fueron negativas y si frente al nitrato de plata se produjo un precipitado, se considera que el halógeno presente es cloro. Sin embargo, si se ha encontrado la existencia de bromo y/o yodo, para identificar el cloro se debe usar uno de los siguientes procedimientos.

Método E: Determinación de yodo, cloro y bromo. Acidular con ácido sulfúrico 5% diluido 10 mL de la solución patrón, hervir durante algunos minutos y enfriar la solución. Si al tomar 1 mL de la solución y adicionarle 0.5 mL de tetracloruro de carbono y unas gotas de solución de nitrito de sodio se genera un color púrpura indica presencia de yodo. Si el yodo está presente, tratar el resto de la solución con nitrito de sodio y extraer el yodo con tetracloruro de carbono.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Colectar la fase de tetracloruro de carbono y depositarla en el recipiente de residuos halogenados.

Hervir la solución durante un minuto, enfriar y tomar 1 mL de esta; adicionarle 0.5 mL de tetracloruro de carbono y 2 gotas de agua de cloro. Una coloración café indica presencia de bromo. Diluir el resto de la solución y adicionar 2 mL de ácido sulfúrico concentrado y 0.5 g de persulfato de potasio, hervir durante 5 minutos.

Después que la mezcla se haya enfriado, adicionar unas gotas de nitrato de plata al 5%, un precipitado blanco indica presencia de cloro.
<< NOTA 8.11>> También se puede usar peróxido de plomo y ácido acético como substitutos del persulfato de potasio y del ácido sulfúrico, como agentes oxidantes.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Recoger todos los desechos en el recipiente de residuos halogenados.

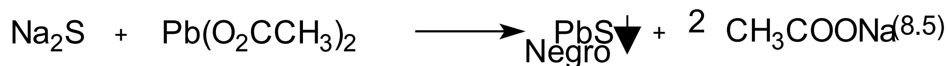
La determinación de cloro simultáneamente con nitrógeno, azufre, bromo y yodo se puede realizar mediante el siguiente procedimiento:

Tomar aproximadamente 10 mL de la solución patrón (Sp) y acidular con ácido nítrico 5%, hervir para expulsar la posible existencia de ácido cianhídrico y de ácido sulfhídrico. Adicionar suficiente nitrato de plata para precipitar totalmente todos los halógenos como haluros de plata y separar el precipitado.

En caso de que el nitrógeno y el azufre estén presentes, hervir el precipitado durante 10 minutos con 30 mL de ácido nítrico concentrado para destruir cualquier sulfocianuro de plata que pudiera estar presente. Entonces, diluir la mezcla con 30 mL de agua destilada y filtrar. Después, el precipitado de haluro de plata se hierve con 20 mL de hidróxido de sodio al 0.1% durante 2 minutos. La solución se filtra y el filtrado se acidula con ácido nítrico 5% y se añade solución de nitrato de plata. Un precipitado blanco indica presencia de cloro.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Recoger todos los desechos en el recipiente de residuos halogenados.

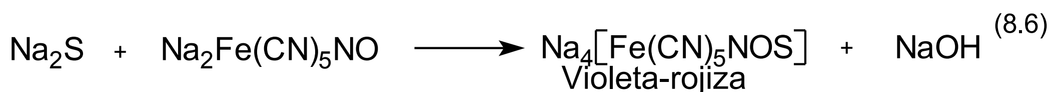
8.4.1.2 Determinación de azufre
Método A: Acidular con ácido acético 1 mL de la solución patrón (Sp) y adicionar una gota de solución de acetato de plomo 5% o 10%. Un precipitado negro de sulfuro de plomo indica presencia de azufre (ecuación 8.5)



$$Na_2S + Pb(O_2CCH_3)_2 \longrightarrow \underset{Negro}{PbS\downarrow} + 2\ CH_3COONa \quad (8.5)$$

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Filtrar, recoger el sólido en el recipiente de desechos no tóxicos, si en las pruebas de halógenos se verificó la presencia de estos; eliminar el líquido en el recipiente de residuos halogenados. De lo contrario depositar en el recipiente de solventes residuales.

Método B: Adicionar a 1 mL de la Sp, 2 gotas de una solución de nitroprusiato de sodio 1%. Una coloración violeta rojiza intensa indicará presencia de azufre (ecuación 8.6).

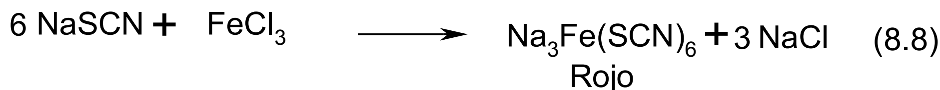


DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Si hay presencia de halógenos, eliminar en el recipiente de residuos halogenados, de lo contrario depositar en el recipiente de solventes residuales.

8.4.1.3 Determinación de nitrógeno

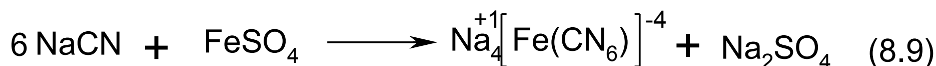
Método A: Adicionar y mezclar 2 gotas de una solución de polisulfuro de amonio a 2 mL del filtrado patrón, evaporar hasta sequedad en un baño María (ecuación 8.7) y posteriormente adicionar 5 mL de una solución de ácido clorhídrico concentrado, calentar y filtrar. Finalmente adicionar dos gotas de una solución de cloruro férrico 5% al filtrado (ecuación 8.8). Una coloración roja es positiva para nitrógeno.

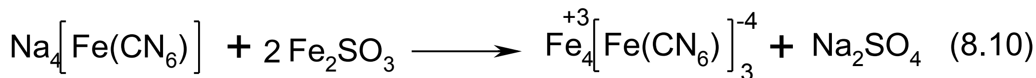




DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Recoger todos los desechos en el recipiente de residuos halogenados.

Método B: Transferir 2-3 mL de la solución patrón a un tubo de ensayo, el cual contiene 0.1 - 0.2 g de cristales pulverizados de sulfato de hierro II (ecuación 8.9). Calentar la mezcla suavemente con agitación hasta cuando esta ebulla, inmediatamente (sin enfriar) agregar 2 gotas de cloruro férrico 5% y la cantidad suficiente de ácido sulfúrico 5% para disolver el hidróxido de hierro formado y acidular la mezcla de la reacción (ecuación 8.10). La aparición de un precipitado azul (azul de Prusia) o una coloración diferente se considera positiva para nitrógeno.





Azul de Prusia

Si no se genera el precipitado azul, dejar el tubo de ensayo en reposo por 15 minutos y filtrar utilizando un papel de filtro pequeño, cualquier coloración azul presente en el cono del papel de filtro se toma como prueba positiva. En ausencia

de nitrógeno la solución tendrá una coloración amarillo pálido debido a las sales férricas.

<< *NOTA 8.12*>> La adición de 1 mL de fluoruro de potasio al 5% permite la formación de un azul más definido.

<< *NOTA 8.13*>> Lavar con agua el papel filtro a utilizar para eliminar cualquier traza coloreada.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Recoger todos los desechos en el recipiente de residuos halogenados.

Si hay azufre presente, cuando se disuelvan los cristales de sulfato de hierro II, se observará un precipitado negro (FeS). Para obviar esto, se ebullirá la mezcla por 30 minutos y se acidulará con ácido sulfúrico 5%; el precipitado de sulfuro de hierro II, se disolverá y al continuar el procedimiento aparecerá el precipitado azul, indicando que el nitrógeno está presente en la muestra.

8.4.2 Identificación de un compuesto desconocido

Usar las pruebas desarrolladas en el laboratorio para identificar la composición de la muestra problema que le sea asignada.

8.5 PREGUNTAS

1. Que otros agentes pueden ser utilizados como fundentes para realizar el análisis elemental de un compuesto orgánico?

2. Explicar otros métodos para determinar los elementos comunes en un compuesto orgánico.

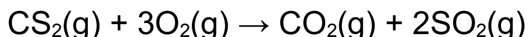
3. Cómo se puede determinar la presencia de carbono e hidrógeno mediante una reacción de fusión? Que otros métodos hay?

4. El tiofeno es un compuesto líquido constituido por los elementos C, H y S. Una muestra de tiofeno de 7.96 mg se quemó con oxígeno, y dio 16.65 mg de CO_2. Otra muestra se sometió a una serie de reacciones que transformaron todo el azufre del compuesto en sulfato de bario. Si 4.31 mg del tiofeno dieron 11.96 mg de sulfato de bario ($BaSO_4$). ¿Cuál es la fórmula empírica del tiofeno? Su peso molecular es 84 uma. ¿Cuál es su fórmula molecular?

5. Una solución de cloruro de escandio (Sc) se trató con nitrato de plata. El cloro (Cl) del compuesto de escandio se convirtió en cloruro de plata, AgCl. Una muestra de 58.9 mg de cloruro de escandio dio 167.4 mg de cloruro de plata.

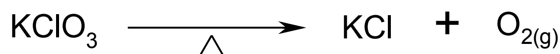
¿Cuáles son los porcentajes de masa del Sc y del Cl en el cloruro de escandio? ¿Cuál es su fórmula empírica?

6. El disulfuro de carbono, CS_2, arde en presencia de oxígeno. La combustión completa se presenta en la siguiente reacción:



$CS_2(g) + 3O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g)$

7. Se calientan fuertemente 12.82 g de una mezcla de $KClO_3$ y NaCl. El $KClO_3$ reacciona según la siguiente ecuación:



$$KClO_3 \xrightarrow[\triangle]{} KCl + O_{2(g)}$$

El NaCl no participa en la reacción ni sufre modificación. Después de calentar, la masa del residuo (KCl y NaCl) es de 9.45 g. Suponiendo que toda la pérdida de masa esta representada por la pérdida de O_2 (g), calcular el porcentaje de $KClO_3$ en la mezcla original.

8. La dimetilhidracina es un compuesto formado por carbono, hidrógeno y nitrógeno y es utilizado como combustible de cohetes. Cuando se queman por completo, una muestra de 0,505 g de dimetilhidracina se producen 0,741 g de CO_2 y 0,605 g de H_2O. El contenido de nitrógeno de una muestra de 0,486 g de dimetilhidracina se convierte en 0,226 g de N_2. ¿Cuál es la fórmula empírica de la dimetilhidrazina?

9. Se quema una muestra de benceno líquido C_6H_6, produciéndose CO_2 y H_2O. El CO_2 (g) se absorbe en una solución acuosa de hidróxido de bario formándose el carbonato de bario ($BaCO_3$) el cual precipita y pesa 0,53 g. Si la densidad del benceno líquido es de 0,879 g/mL, cuál era el volumen de la muestra líquida quemada?.

8.6 BIBLIOGRAFÍA

Feigl, F., Anger, V., Oesper, R.E. (1975). Spot test in organic analysis. Elsevier scientific Publishing Company. Netherlands. 347p.

McElvain, S.M. (1960). La caracterización de compuestos orgánicos (Análisis orgánico funcional). 2ª ed, Aguilar S.A ediciones. España. 295p.

Cheronis, N.D., Entrikin, J.B. (1963). Identification of organic compounds (A student's text using semimicro techniques). Wiley international editon. USA. 480p.

Shriner, R.L., Fuson, R.C., Curtin, D.Y., Morril, T.C. (1980). The systematic identification of organic compounds (A laboratory manual). 6th edition. Jhon Wiley & Sons. USA. 606p.

PRÁCTICA Nº 9

HIDROCARBUROS SATURADOS ALCANOS Y CICLOALCANOS

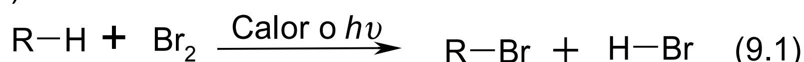
9.1 OBJETIVO

- ❖ Evaluar las propiedades físicas y químicas de los alcanos.

9.2 INTRODUCCIÓN

Los alcanos son hidrocarburos saturados cuya fórmula general es C_nH_{2n+2}, son generalmente inertes a los ataques por los reactivos iónicos tales como los agentes nucleofílicos y electrofílicos, de tal manera que el uso de estos compuestos como material de partida para el desarrollo de síntesis es muy limitado. La falta de reactividad de estos hidrocarburos explica el nombre dado, parafinas (del latín parum = affinis, poca afinidad). Sin embargo, los alcanos experimentan reacciones en cadena por radicales libres, tales como: halogenación, nitración y oxidación cuando son sometidos a irradiación con luz ultravioleta (UV) o mediante la exposición a altas temperaturas.

Una prueba para distinguir nítidamente entre los alcanos y los hidrocarburos alifáticos insaturados (alquenos y alquinos) consiste en tratarlos con bromo disuelto en tetracloruro de carbono. Si el hidrocarburo desconocido es un alcano, apenas reaccionará en la oscuridad. Frente a la luz intensa, solar o artificial, el color del bromo irá desapareciendo gradualmente a medida que avanza la bromación (la sustitución), desprendiéndose bromuro de hidrógeno (HBr) (ecuación 9.1).



$$R{-}H + Br_2 \xrightarrow{\text{Calor o } h\upsilon} R{-}Br + H{-}Br \quad (9.1)$$

Los hidrocarburos saturados que presentan un hidrógeno terciario, son más reactivos que los secundarios y primarios y las reacciones de oxidación y sustitución la experimentan más rápidamente.

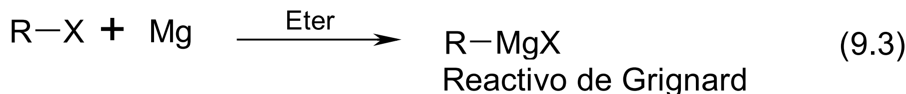
El metano (CH_4), es el más sencillo de todos los compuestos orgánicos. Se forma en la naturaleza por descomposición bacteriana de la celulosa en ausencia de aire. El metano es el primer miembro de la familia de hidrocarburos conocidos como serie del metano, de las parafinas, de los alcanos o de los hidrocarburos alifáticos saturados. En efecto, todos los otros miembros de esta serie pueden considerarse derivados del metano por sustitución de uno o de más de sus átomos de hidrógeno por grupos alquilo (R).

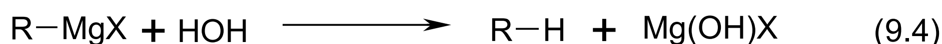
El metano puede obtenerse en el laboratorio por reducción de cualquiera de sus derivados halogenados. Esta reacción consiste en la sustitución de uno o más átomos de halógeno por hidrógeno. Aplicada a la serie de los alcanos en general,

consiste en la reducción de un halogenuro de alquilo (RX), de acuerdo con la ecuación 9.2.



La transformación se lleva a cabo frecuentemente en dos pasos: primero, obtención de un reactivo de Grignard (RMgX), seguida por la hidrólisis del mismo, como se presenta en las ecuaciones 9.3 y 9.4.





Para la obtención del metano es más cómodo reducir su derivado triclorado, el cloroformo ($CHCl_3$), que es un líquido y no el cloruro de metilo (CH_3Cl) que es un gas. La reducción se efectúa empleando zinc y agua como agente reductor.

Las propiedades químicas del metano, que se observarán en la experiencia, son características de toda la serie homóloga de los alcanos. La combustión del metano en particular y la de los alcanos en general, constituye una de las reacciones modernas mas importantes por la cantidad de energía liberada y por la acción atmosférica del CO_2 (g). Esta se resume en la ecuación 9.5.



Cicloalcanos: Son hidrocarburos saturados de cadena cerrada, con fórmula molecular condensada C_nH_{2n}. El ciclopentano y el ciclohexano constituyen ejemplos típicos de esta serie homóloga.

9.3 MATERIALES Y REACTIVOS

Materiales

- Aro metálico
- Capsula de porcelana
- Cristalizador
- Espátula
- Frasco de plástico
- Gradilla
- Lámpara de luz UV
- Mechero
- Nuez
- Pinzas de soporte
- Pinzas para tubo de ensayo
- Pipetas
- Probeta
- Soporte universal
- Tubos de ensayo

- Tubo de ensayo con desprendimiento lateral
- Vidrio de reloj

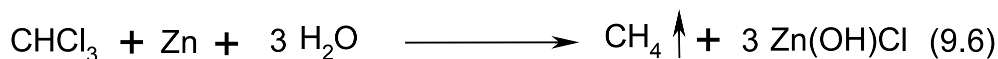
Reactivos

- Acetato de etilo
- Acetato de sodio
- Acetona
- Acido sulfúrico concentrado
- Acido sulfúrico 5%
- Br_2/CCl_4
- Diclorometano
- Etanol 95%
- Eter etílico
- Eter de petróleo
- Etilenglicol
- Cal sodada (CaO-NaOH 1:1)
- Ciclohexano
- Cloroformo
- Heptanos
- Hexanos
- Hidróxido de sodio 5%
- Parafina
- Pentanos
- Permanganato de potasio 5%
- Sulfato cúprico 20%
- Tolueno
- Vaselina
- Zinc

9.4 PROCEDIMIENTO

Obtención del metano

Por reducción del cloroformo
Introducir 5 g de Zinc en polvo, 3 mL de cloroformo, 1 mL de sulfato cúprico al 20% y 20 mL de una mezcla etanol-H_2O (1:1) en un balón de destilación de 100 mL. Tapar el balón con un tapón de caucho, esperar que se inicie la reacción (ecuación 9.6), permitir que el aire sea desplazado del interior del sistema y recoger el metano sobre agua.



$$CHCl_3 + Zn + 3\ H_2O \longrightarrow CH_4\uparrow + 3\ Zn(OH)Cl \quad (9.6)$$

<<NOTA 9.1>> Recordar que los montajes siempre debe ser seguros, por esta razón soportar el balón con desprendimiento lateral a un soporte universal.

<<NOTA 9.2>> Si la reacción es muy vigorosa y exotérmica, enfriar el balón externamente con un baño de agua.

<<NOTA 9.3>> La reacción es relativamente rápida, se requiere mucha rapidez y sincronización de los integrantes del grupo para recoger el metano.

A partir de acetato de sodio
Mezclar 2,5 g de acetato de sodio con 7,5 g de cal sodada en un tubo de ensayo con desprendimiento lateral. Tapar el tubo con un tapón de caucho y sujetarlo a un

soporte universal, conectar una manguera al desprendimiento lateral y el otro extremo a un tubo de vidrio sumergiendo en una cubeta con agua. Calentar el tubo con un mechero para iniciar la reacción, permitir que el aire sea desplazado del interior del sistema y recoger el metano sobre agua.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Filtrar, recoger el sólido en el recipiente de desechos no tóxicos y eliminar el líquido en el fregadero con adición de abundante agua.

Propiedades físicas de los alcanos

Solubilidad
Depositar en un tubo de ensayo 1 mL de cada uno de los solventes indicados en la tabla 9.1, posteriormente adicionar 0,5 mL del alcano, agitar, observar y tomar los datos correspondientes.

TABLA 9.1 Solubilidad de los Alcanos o mezcla de alcanos.

	SOLVENTE[1]								
SUSTRATO	**DCM**	**EtOAc**	**EtOH**	**Me_2CO**	**Tol**	**H_2O**	**EtGol**	**H_2SO_4 5%**	**NaOH 5%**
Ciclohexano									
Eter de petróleo									
Heptano									
Hexanos									
Parafina									
Pentano									
Vaselina									

[1]DCM= Diclorometano, EtOAc= Acetato de etilo, EtOH= Etanol, Me_2CO= Acetona, Tol= Tolueno, H_2O= Agua, EtGol= etilenglicol

PRECAUCIÓN. En esta práctica queda terminantemente PROHIBIDO transferir volúmenes de los hidrocarburos o mezclas de ellos para analizar sus propiedades o hacer la reacción de combustión en recipientes de vidrio.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar los residuos en el recipiente de solventes residuales halogenados o no halogenados según sea el caso.

Propiedades químicas de los alcanos

Reacción de Combustión.
Los alcanos son muy combustibles y arden en presencia del oxígeno del aire, con llama más o menos luminosa según la proporción de carbonos que tenga. Los productos de combustión total son agua y dióxido de carbono.
En una cápsula de porcelana colocar cinco gotas de hexanos, acercar un fósforo encendido y observar las características de la llama. Realizar el mismo procedimiento para los alcanos líquidos a evaluar de la tabla 9.1. En el caso del metano, acercar un fósforo a la boca del frasco plástico que contenga dicho gas.

Reacciones con algunos reactivos inorgánicos

Depositar en un tubo de ensayo 2 mL del alcano a estudiar y adicionar 0,1 mL del reactivo indicado en la tabla 9.2. Agitar y verificar si hay algún cambio. Si al cabo de 1 minuto no se evidencia cambio alguno, colocar los tubos de ensayo bajo la luz ultravioleta y observar cada cinco minutos durante 15 minutos, anotar los resultados en la tabla 9.2.

Tabla 9.2 Propiedades químicas de los alcanos a temperatura ambiente

Reactivo	**Br_2/CCl_4**		**$KMnO_4$ 5%**		**H_2SO_4 5%**		**Etanol**		**Éter etílico**	
Alcano	**SUV**	**UV**	**SUV**	**UV**	**SUV**	**UV**	**SUV**	**UV**	**SUV**	**UV**
Ciclohexano										
Eter de petróleo										
Heptanos										
Hexanos										
Metano										
Parafina										
Pentanos										
Vaselina										

SUV= Sin luz ultravioleta
UV= Con luz ultravioleta

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar los residuos en el recipiente de solventes residuales.

9.5 PREGUNTAS

1. Escribir la reacción para la obtención del metano a partir del acetato de sodio. ¿Cuál es la función del CaO?

2. Escribir las estructuras de los cuatro isómeros posibles del hexano y asignarles su respectivo nombre IUPAC.

3. ¿Qué factores determinan la proporción en la monocloración de los isómeros del hexano?

4. ¿Cuál esperaría usted sea mejor combustible para un automotor el 2-metildecano o el 2,2,7-trimetiloctano? ¿Sería cualquiera de ellos mejor que el 2,2,4-trimetilpentano?. ¿Por qué?, Explique.

5. Las personas con poca experiencia en el laboratorio a menudo descubren que el pentano es insoluble en metanol. En cambio, los más expertos suelen saber que el pentano es soluble en metanol anhidro. ¿Qué función desempeña el agua en estas observaciones aparentemente contradictorias?

6. Los alcanos gaseosos se utilizan como combustibles en unidades energéticas estacionarias. ¿Qué dificultades pueden esperarse del uso del etano como combustible para automóviles?

7. ¿Cuántos litros de metano medidos a condiciones normales (TPN) se obtienen a partir de una mol de cloroformo?

8. ¿Cuál es el componente mayoritario del gas natural y del gas vehicular?

9. ¿Cuál es la composición del biodisel? Cuál es la expectativa de producción de gasolina para automotores en las siguientes dos décadas para Colombia?

9.6 BIBLIOGRAFÍA

Brewster, R.Q., VanderWerf, C.A. and McEwen, W.E. (1974) Curso de química orgánica experimental. 1ª ed, Editorial Alhambra S.A, España. 199p.

Durst, H.D., Gokel, G.W. (1985). Química orgánica experimental. Editorial Reverté S.A, España. 287p.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders college publishing, USA. 777p.

Smith, M.B. (1996). Disconnect by the Numbers: Protocol for the Synthesis. J. Chem. Educ. 1996, 73, 304.

Stevens, M.P. (1992). A simple and colorful demonstration of light-catalyzed bromination of an alkane (TD). J. Chem. Educ. 1992, 69, 1028.

PRÁCTICA Nº 10

RESOLUCIÓN DE LA (±)-α-METILBENCILAMINA

10.1 OBJETIVOS

- Conocer y aplicar la polarimetría para la identificación de compuestos con actividad óptica.
- Determinar la pureza del producto obtenido.
- Separar una mezcla racémica en sus diasterómeros

10.2 INTRODUCCIÓN

Una de las áreas de estudio más fascinantes en química orgánica es la estereoquímica. La parte más complicada de la mayoría de las síntesis de compuestos orgánicos es asegurar la estereoquímica apropiada del producto; en la literatura se reporta gran cantidad de trabajos para asegurar un mejor control estereoquímico.

De manera general que los organismos vivos producen compuestos estereoquímicamente puros; en contraste, es difícil sintetizar una molécula enantioméricamente pura en el laboratorio. Además, los seres vivos son mucho más sensibles a las diferencias estereoquímicas que muchas pruebas de laboratorio. El olfato, por ejemplo, es una de las herramientas más sensibles para distinguir algunos enantiómeros. Para muchos componentes de los perfumes la forma de la moléculas parece mas importante que la composición química, por ejemplo, el hexacloroetano (1), el (+)-alcanfor (2) y el ciclooctano (3) (ver figura 10.1) tienen casi el mismo olor, no obstante sus fórmulas moleculares son muy diferentes.

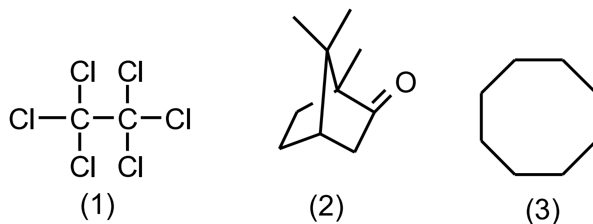


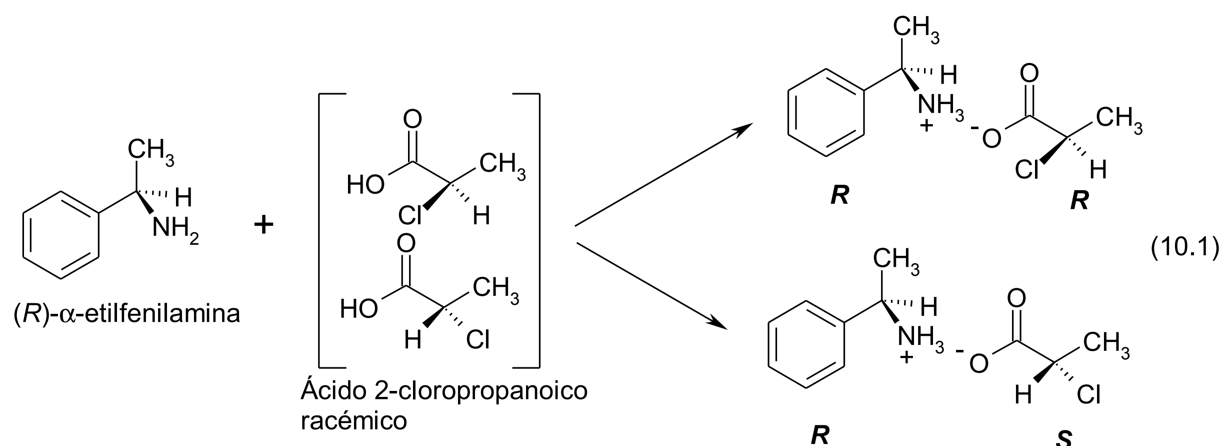
Figura 10.1. Moléculas con diferentes estructuras pero que el olfato humano las percibe con el mismo olor.

Dos enantiómeros se comportan exactamente igual: tendrán los mismos puntos de fusión o de ebullición, igual densidad y reaccionarán idénticamente con los

agentes químicos aquirales, la única manera de distinguir en el laboratorio entre diversos pares de enantiómeros es a través de su actividad óptica.

Uno de los métodos de resolución y el más ampliamente usado en la actualidad implica la neutralización con una base o un ácido óptimamente puro de ácidos o bases racémicos para así formar sales diasteroméricas. Los reactivos ópticamente puros tales como los ácidos tartárico, málico y mandélico; así como también los alcaloides brucina, estricnina, morfina y quinina pueden ser obtenidos de fuentes naturales. La elección apropiada del reactivo ópticamente puro conducirá, a que las sales diasteroméricas cristalicen de manera apropiada dando lugar a solubilidades diferentes lo cual permite su separación.

Por ejemplo, en la reacción ácido-base de una mezcla racémica del ácido 2-cloropropanoico con un enantiómero de la α–etilfenilamina se produce una mezcla de sales diasteroméricas (ver ecuación 10.1).



En esta reacción ácido-base la configuración no cambia en el centro quiral del ácido ni de la amina, porque no se rompen ni se forman enlaces en estos átomos de carbono. Las dos sales que se forman (*R*,*R* y *R*,*S*) no son imágenes especulares y por tanto son diasterómeros, los cuales tienen propiedades físicas diferentes por ejemplo la solubilidad, razón por la cual de pueden separar.

10.3 MATERIALES Y REACTIVOS

10.3.1 Materiales

- Balón de cuello esmerilado
- Beaker
- Bomba de vacío
- Cristalizador
- Embudo en V de cuello largo
- Embudo de separación
- Equipo de destilación micro
- Erlenmeyer
- Espátula
- Mechero Bunsen
- Picnómetro
- Pinzas para soporte

- Pipetas
- Polarímetro
- Probeta
- Rotaevaporador
- Soporte universal
- Termómetro
- Tubo capilar
- Tubos de ensayo
- Tubo de polarímetro
- Tubo de Thiele
- Vidrios de reloj

10.3.2 Reactivos

- (+)-Acido tartárico
- Etanol
- Éter
- Hidróxido de sodio 50%
- (±)-α-Metilbencilamina
- Metanol
- Sulfato de sodio anhidro

10.4 PROCEDIMIENTO

10.4.1 Resolución del (±)-α-bencilmetilamina [(±)-*l*-etilfenilamina]

Depositar 325 mg de (+)-ácido tartárico en un erlenmeyer de 100 mL, mezclar con 45 mL de metanol y calentar en baño de María a 55ºC hasta solubilizar. Posteriormente adicionar cuidadosamente con agitación constante 242 mg de (±)-α-bencilmetilamina. Enfriar a temperatura ambiente y dejar en reposo durante 24 horas para permitir la formación de los cristales prismáticos del hidrógeno tartátrato de la (-)-α -bencilmetilamina.

<<NOTA 10.1>> La adición rápida de la (±)-α-metilbencilamina puede causar sobrecalentamiento de la mezcla. Si al cabo de las 24 horas se forman agujas, la mezcla debe ser calentada levemente para redisolverlos y enfriada nuevamente. Es necesario que en este punto los cristales que se recolecten sean prismaticos.

Filtrar la solución, recolectar la primera cosecha de cristales y guardarlos; concentrar en rotaevaporador las aguas madres hasta 22,5 mL y dejar en reposo 24 horas para obtener la segunda cosecha de cristales prismáticos.

Unir los cristales del hidrógeno tartátrato de la (-)-α-bencilmetilamina recolectados y solubilizar con 10 mL de agua, transferir a un embudo de separación de 50 mL y alcalinizar con hidróxido de sodio al 50%, posteriormente extraer tres veces con 10 mL de éter, secar la fase etérea con sulfato de sodio anhidro, filtrar, destilar el producto y recolectar la fracción entre 184–186ºC la cual será la (-)-α-bencilmetilamina.

<<NOTA 10.2>> Utilizar un equipo de destilación grande con respecto al volumen que se va a destilar debido a que se produce mucha espuma en este proceso.

También se debe colocar una trampa de cal sodada en la salida del condensador dado que la amina libre absorbe rápidamente CO_2.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar los solventes recuperados en frascos marcados para este fin, neutralizar la fase acuosa de la extracción líquido-líquido y desecharla por el fregadero.

10.4.2 Identificación

10.4.2.1 Determinar el punto de ebullición y la densidad del compuesto aislado, comparar con el valor reportado en la literatura.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Eliminar los capilares en el contenedor de vidrio quebrado.

10.4.2.2 Tomar 320 mg de la (-)-α-bencilmetilamina y disolverlos en 10 mL de etanol (medir exactamente el volumen de solvente empleado), transferir esta solución al tubo de un polarímetro para medir la rotación óptica del compuesto. Comparar el valor obtenido experimentalmente con el reportado en la literatura.

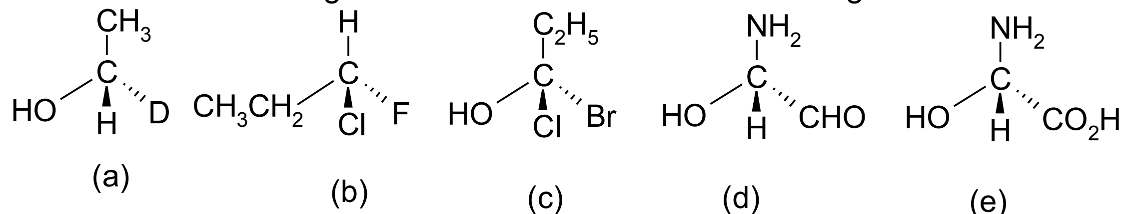
<<NOTA 10.3>> Se puede unir el producto de varios grupos de trabajo. Depositar la (-)-α-metilbencilamina en un recipiente marcado para este fin.

10.5 PREGUNTAS

1. Escribir la ecuación de la reacción mediante la cual se obtuvo la (-)-α-metilbencilamina.

2. En que paso del procedimiento quedó la (+)-α-metilbencilamina, cómo se puede recuperar este producto?

3. Determinar la configuración R o S de cada una de las siguientes moléculas



4. Un compuesto A ópticamente activo tiene por fórmula molecular $C_5H_{10}O$. Mediante hidrogenación catalítica de A (adición de hidrógeno), se obtiene B, cuya fórmula molecular es $C_5H_{12}O$ el cual es ópticamente inactivo. Deducir la estructura de los compuestos A y B.

5. ¿Cuál de los siguientes compuestos corresponde a una estructura meso?

- 2,4-dibromopentano
- 6,6´-dibromo-2,2´-diyodobifenilo
- 2,3-dibromobutano
-

6. Localizar uno o mas planos especulares en las siguientes moléculas:
   a) Etileno   b) Benceno   c) Propino

7. La morfina es un alcaloide empleado en medicina para calmar el dolor. Consultar su estructura, señalar todos los centros quirales y determinar el número de esteroisómeros posibles.

8. Para los químicos es conocido que la separación de mezclas enantioméricas es difícil. Proponga métodos conducentes a obtener (+)-carvona y (-)-carvona puros a partir de una muestra racemica.

9. Dibujar las estructuras de todos los esteroisómeros de la efedrina, la pseudoefedrina, la norefedrina y la norpseudoefedrina. En que grupo químico se clasifican estos compuestos?

10. En la reacción expuesta en la ecuación 10.1 los diasterómeros ya separados se pueden convertir de nuevo en sus componentes, el ácido carboxílico y la amina. Cómo se podría llevar a cabo este proceso en el laboratorio?

11. Explicar como separaría una mezcla de dos enantiómeros utilizando la cromatografía?

12. ¿Qué son las sales de Kruger y como se pueden emplear para la purificación de isómeros ópticos?, mostrar un ejemplo.

10.6 BIBLIOGRAFÍA

Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K. (1994). Microscale organic laboratory: with multistep and multiscale synthesis. 3th ed, John Wiley & Sons, Inc. USA. 764p.

Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. (1976). Introduction to organic laboratory techniques: A contemporany approach. W.B. Saunders company. USA.

Vogel, Arthur. (1978). Vogel’s textbook of practical organic chemistry. 4th ed, Longman Group Limited. USA. 1368p.

PRÁCTICA Nº 11

PREPARACIÓN DE HALUROS DE ALQUILO

11.1 OBJETIVOS

- Preparar diferentes tipos de haluros de alquilo
- Determinar cualitativamente la reactividad de los diferentes tipo de haluros de alquilo.

11.2 INTRODUCCIÓN

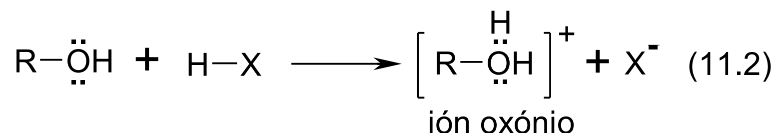
Los haluros de alquilo son un grupo de compuestos orgánicos más importantes en la química orgánica por su alta reactividad y versatilidad en la síntesis de otros compuestos tanto a nivel de laboratorio como industrial. Casi todos se han considerado agentes carcinogénicos y hepatotóxicos, por tal razón, para su manejo se deben aplicar todas las normas de seguridad descritas en las recomendaciones para el trabajo de laboratorio (ver páginas 5-8)

Un haluro de alquilo puede prepararse por halogenación directa de alcanos, por adición de haloácidos a alquenos y el más útil en el laboratorio la conversión de un alcohol en haluro de alquilo por hidroácidos (HCl, HBr y HI), haluros de fósforo (PCl_3, PBr_3) o cloruro de tionilo ($SOCl_2$). La facilidad con que procede la reacción esta regida por la estructura del grupo alquilo y por el mecanismo de reacción seguido.

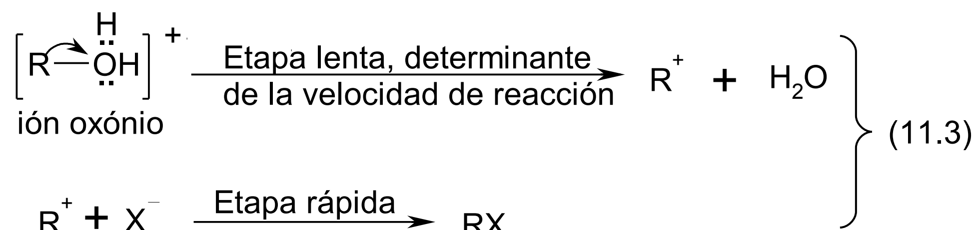
La ecuación 11.1 presenta la forma general en la que se transforma un alcohol en un haluro de alquilo al hacerlo reaccionar con un hidrácido.



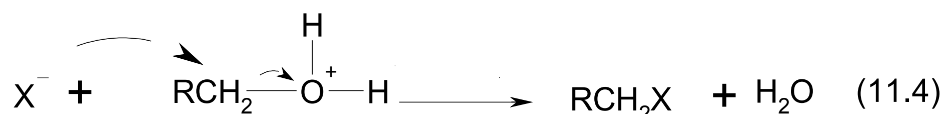
Esta reacción puede ocurrir (transcurrir) por mecanismos de sustitución nucleofílica unimolecular S_N1 o sustitución nucleofílica bimolecular S_N2, dependiendo de la estructura del grupo alquílo (R). En mecanismos el alcohol es protonado al entrar en contacto con el ácido produciendo el ión oxonio (ecuación 11.2).



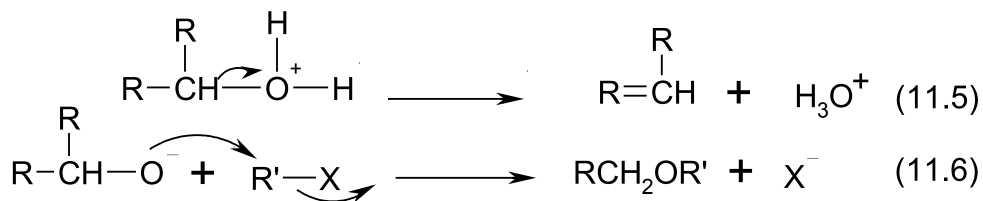
Sí R forma un carbocatión; el carbocatión reaccionará rápidamente con el haluro para formar el haluro de alquilo (ecuación 11.3). Este mecanismo se denomina S_N1 y se observa principalmente con alcoholes terciarios. Sin embargo, las reacciones S_N1 también se pueden presentar con alcoholes secundarios o cuando el carbocatión se puede estabilizar por resonancia, por ejemplo con el alcohol bencílico.



Al contrario, si el alcohol es primario, la sustitución procederá por el mecanismo S_N2; en este caso el ión halogenuro ataca al carbono primario en la etapa en la que se ha formado en ión oxónio. Así el halogenuro de alquílo se forma directamente (ecuación 11.4). El mecanismo se denomina S_N2 debido a que tanto la concentración del nucleófilo (halogenuro) como la del sustrato (alcohol protonado) están directamente implicados en la etapa determinante de la velocidad de la reacción.

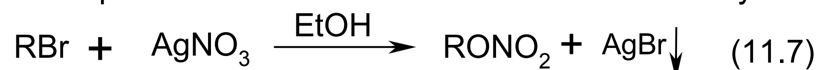


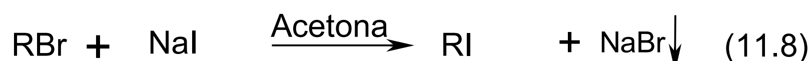
Cuando el alcohol es secundario, las condiciones bajo las cuales procede la reacción serán determinantes para que se siga un mecanismo S_N1 o S_N2; en este caso pueden producirse una gran variedad de reacciones colaterales, las cuales pueden contaminar al halogenuro de alquilo como los son los productos de la deshidratación del alcohol (ecuación 11.5) y/o síntesis de Williamson de éteres (ecuación 11.6). También pueden ocurrir reacciones de polimerización a partir del ión carbonio, lo cual conlleva a la producción de residuos alquitranados no volátiles.



Con los alcoholes terciarios las reacciones colaterales antes mencionadas no tendrán lugar, si se verifican por S_N1. Sin embargo, se pueden producir haluros de alquilo por reagrupamiento. Para evitar esto, los haluros de fósforo (PX_3 o PX_5) o de tionilo (SOX_2) pueden ser usados con este proposito.

Los haluros de alquilo sufren, principalmente, reacciones de sustitución nucleofílica y de eliminación. Las dos reacciones de sustitución nucleofílica que se estudiarán en ésta práctica se enuncian en las ecuaciones 11.7 y 11.8.





La ecuación 11.7 es una reacción de sustitución en la cual se forma un nitrato de alquilo a través de la reacción del haluro del alquilo con nitrato de plata; el tiempo necesario para la aparición del precipitado de bromuro de plata, el cual es insoluble en etanol, se emplea para determinar la velocidad de reacción de los haluros primarios, secundarios y terciarios. El orden de reactividad de los haluros de alquilo se estima con base en el mecanismo de reacción, si es S_N1 o S_N2. De igual manera, la ecuación 11.8 es de sustitución nucleofílica y la reactividad de los haluros se obtiene con base en el tiempo que dure la formación del precipitado de bromuro de sodio. Este orden de reactividad también indica cual de los mecanismos de la reacción de sustitución nucleofílica ocurre.

11.3 MATERIAL Y REACTIVOS

11.3.1 Material

- Aro
- Balón de destilación de 200 mL
- Beaker
- Condensador
- Cristalizador
- Cronómetro
- Embudo de cuello corto
- Embudo de separación de 100 mL
- Erlenmeyer
- Espátula
- Frasco lavador
- Lana de vidrio
- Mallas de asbesto
- Mechero
- Pinzas para soporte
- Pipetas
- Perlas de ebullición
- Tubos de ensayo
- Vidrio de reloj

11.3.2 Reactivos

- Alcohol *ter*-butílico
- Acetona
- Acido clorhídrico concentrado
- Acido sulfúrico concentrado

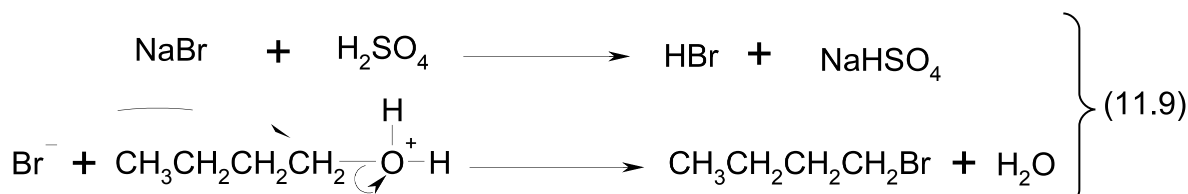
- $AgNO_3$ 2% en Etanol
- Bromo butano
- Bromuro de sodio
- *n*-Butanol
- $CaCl_2$ anhidro
- Cloro benceno
- Cloro butano
- $NaHCO_3$ 5%
- $NaHSO_3$
- NaOH 10%
- NaI 15% en acetona
- Solución de NaCl saturada
- Sulfato de calcio anhidro

11.4 PROCEDIMIENTO

11.4.1 Preparación de bromuro de *n*-butilo

Mezclar 13.6 g de bromuro de sodio con 12 mL de agua y 10 mL de *n*-butanol en un balón de 200 mL enfriar la mezcla en un baño de hielo y adicionar gota a gota 14.4 mL de ácido sulfúrico concentrado (ecuación 11.9). Introducir perlas de ebullición al balón, conectar un condensador y con el objeto de eliminar los gases que se forman, adaptar una trampa de hidróxido de sodio al sistema como se muestra en la figura 11.1.

<<NOTA 11.1>> Recordar que el ácido sulfúrico es altamente reactivo, de tal manera que este se debe adicionar gota a gota con agitación y con precaución al balón el cual debe estar en el interior de un baño con hielo. Trabajar en el interior de una cabina extractora.



Calentar la mezcla reaccionante hasta ebullición y mantener el reflujo a esta temperatura por media hora. Enfriar la mezcla reaccionante, desmontar el equipo de reflujo, enjuagar y secar el condensador. Destilar la mezcla obtenida en el reflujo hasta cuando no se formen gotas insolubles en agua.

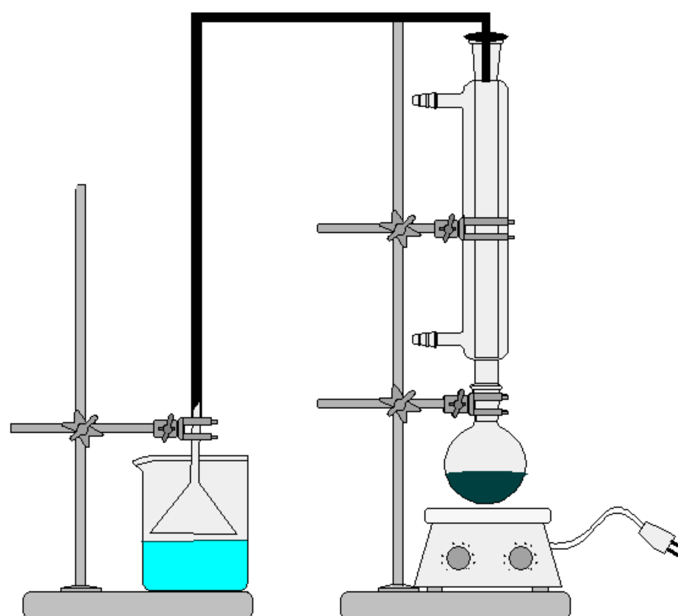


Figura 11.1 Equipo de reflujo con trampa para gases

<<NOTA 11.2>> Para identificar las capas se deben tomar algunas gotas de cada destilado en un tubo ensayo y determinar su naturaleza mediante pruebas de solubilidad en agua.

<<NOTA 11.3>> La destilación se detiene al empezar a destilar la parte acuosa puesto que la mayor parte del haluro de alquilo ha sido obtenida, si la destilación se continúa se incrementa la proporción de ácido sulfúrico.

Transferir el destilado a un embudo de separación, adicionar 20 mL de agua y de 1 a 2 g de bisulfito de sodio, agitar el contenido del embudo, separar y transferir la capa inferior del haluro de alquilo a un erlenmeyer.

<<NOTA 11.4>> Emplear la técnica aprendida para el manejo correcto del embudo de separación de la práctica Nº 4.

Secar el embudo de separación enjuagándolo primero con agua y luego con varias porciones de acetona. Regresar el haluro al embudo y adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado frío, agitar suavemente. Dejar en reposo y esperar la aparición de las fases, las cuales se separarán muy lentamente. Drenar la capa inferior con intervalos de cinco minutos, hasta cuando no se produzca ninguna capa inferior adicional. Sacar la capa superior por la boca del embudo y transferirla a un erlenmeyer. Enjuagar el embudo con agua destilada para eliminar el ácido sulfúrico adherido a la superficie de este.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir la acetona al recipiente de solventes residuales. Neutralizar la fase ácida y eliminarla en el fregadero con adición de abundante agua.

Transferir el haluro de alquilo al embudo de separación y lavarlo con 20 mL de agua y luego con 20 mL de hidróxido de sodio al 10% para eliminar cualquier ácido residual. Finalmente lavar el producto con una solución saturada de cloruro de sodio en agua y luego adicionar a la capa orgánica 2 gramos de sulfato de sodio anhidro, esperar hasta cuando la solución clarifique con agitación periódica.

Decantar el haluro de alquilo del agente desecante y filtrar a través de una porción de lana de vidrio (o algodón) no muy apretada. Tener listo un montaje limpio y seco para destilación. Destilar el producto, descartar la porción pequeña del destilado inicial y recolectar principalmente la fracción que destila entre 99 y 103ºC. Tapar el recipiente adecuadamente para prevenir evaporación del compuesto.

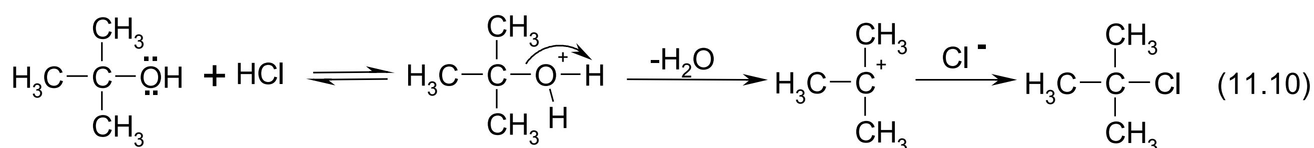
<<NOTA 11.5>> Si se deja la solución en reposo durante toda la noche, se debe guardar en un erlenmeyer con tapa, si no se dispone de tapas de vidrio se deben utilizar tapones forrados con papel de aluminio.

Determinar la pureza del producto obtenido mediante la obtención de propiedades físicas como el índice de refracción, la densidad y si es posible el espectro infrarrojo.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir el residuo de la primera destilación a un beaker marcado como desechos ácidos y con cuidado adicionar los desechos básicos de los lavados del haluro y de la trampa de hidróxido del reflujo, determinar el pH, neutralizar y eliminar en el fregadero con adición de agua abundante.

11.4.2 Preparación de cloruro de *ter*-butilo

Transferir a un embudo de separación 14 mL de alcohol terbutílico y adicionar gota a gota 50 mL de ácido clorhídrico concentrado frío (ecuación 11.10), agitar la mezcla regularmente durante 20 minutos, dejar en reposo hasta cuando se observen dos capas separadas nítidamente, drenar a un beaker la capa inferior. Enjuagar la capa superior (el haluro de alquilo) con 20 mL de una solución al 5% de $NaHCO_3$ y luego con 20 mL de agua; posteriormente, sacar el haluro por el cuello del embudo a un erlenmeyer y adicionar 2 g de $CaCl_2$ o $CaSO_4$ anhidro, agitar y dejar en reposo por 5 minutos. Filtrar el líquido seco a través de un embudo con lana de vidrio (o algodón) a un balón de destilación de 100 mL, adicionar perlas de ebullición y destilar. Recoger la fracción que ebulle entre 48-52ºC.



Determinar la pureza del producto mediante la obtención de las propiedades físicas como el índice de refracción, la densidad y si es posible el espectro infrarrojo.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Unir las capas acuosas, neutralizar con NaOH 10% y eliminar en el fregadero con adición de agua abundante. Transferir la acetona al recipiente de solventes residuales.

11.4.3 Propiedades de los haluros de alquilo y arilo

11.4.3.1 Densidad y solubilidad en agua: Agregar una gota de cada haluro de alquilo disponible a 1 mL de agua. Agitar el tubo y anotar si el compuesto es soluble y si es más denso que el agua.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir los residuos al recipiente para desechos halogenados.

11.4.3.2 Nitrato de plata en solución alcohólica: Agregar una gota de cada haluro de alquilo disponible a 1 mL de una solución al 2 % de nitrato de plata en etanol. Tapar los tubos y dejarlos en reposo. Observar y anotar el tiempo necesario para la formación de un precipitado de bromuro de plata.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Filtrar y depositar los sólidos en el recipiente para residuos halogenados, posteriormente transferir a un embudo de separación y adicionar 5 mL de dietiléter, agitar suavemente, liberar la presión y separar las capas. Depositar la capa acuosa en un erlenmeyer, neutralizar y eliminar en el fregadero adicionando agua en abundancia. Depositar la capa orgánica en el recipiente de solventes orgánicos residuales.

11.4.3.3 Yoduro de sodio en acetona: A 1 mL de una solución al 15 % de NaI en acetona agregar 2 gotas del compuesto halogenado. Tapar los tubos, agitarlos y colocarlos en un baño termostático entre 50-55 ºC. Observar y anotar el tiempo necesario para la formación de un precipitado o turbidez de bromuro de sodio.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Filtrar y depositar los sólidos en el recipiente para residuos haolgenados, posteriormente transferir a un embudo de separación y adicionar 5 mL de éter dietílico, agitar suavemente, liberar la presión y separar las capas. Depositar la capa acuosa en un beaker, neutralizar y eliminar en el

fregadero adicionando agua en abundancia. Depositar la capa orgánica en el recipiente de solventes orgánicos residuales.

11.5 PREGUNTAS

1. Calcular el porcentaje de rendimiento de los productos obtenidos.

2. ¿Cuál es el objetivo de adicionar $CaCl_2$ o $CaSO_4$ anhidro al haluro obtenido?

3. ¿Por qué la mezcla reaccionante del alcohol primario y el hidrácido debe ser sometida a calentamiento?

4. ¿Por qué el ácido sulfúrico concentrado es más efectivo que el agua para eliminar el alcohol *ter*-butílico del bromuro de *ter*-butilo crudo?

5. Realizar una tabla con el orden de reactividad frente al yoduro de sodio de los diferentes haluros estudiados.

6. ¿Podrán los alcoholes primarios y secundarios ser convertidos en los respectivos cloruros solamente por agitación de éstos con ácido clorhídrico concentrado?. (Comparar sus resultados con los esperados en la prueba de Lucas).

7. ¿Cuál es la reactividad relativa de los cuatro cloruros de butilo isómeros frente a una reacción S_N2, S_N1, E2 y E1 ?

8. ¿En qué tipo de reacciones (S_N2, S_N1, E2 y E1) esperaría que el cloruro de isobutilo experimente reagrupamiento molecular? Explicar su respuesta organizadamente en forma de tabla.

9. ¿Qué bromuro de alquilo se forma por la adición de ácido bromhídrico al 1-buteno? Podría formarse el mismo producto en presencia de un agente que implique la formación de radicales libres?

10. Escribir las ecuaciones que ilustren:

    a. Otro método para preparar el bromuro de *n*-butilo es a partir del alcohol *n*-butilico (1-butanol).
    b. La preparación del cloruro y el yoduro de *n*-butilo a partir del alcohol butílico

11. Escribir ecuaciones para mostrar cómo se pueden obtener cada uno de los siguientes compuestos a partir de bromuro de butilo.
    a. Butano
    b. Octano

c. Butil-metil-éter
d. Bromuro de butil-magnesio
e. Octeno

12. Escribir las fórmulas estructurales y los nombres sistemáticos para los bromuros de etilo que pueden ser obtenidos para la bromación del isopentano.

13. ¿Cómo preparar en el laboratorio el cloruro de *sec*-butilo?

11.6 BIBLIOGRAFÍA

Adams, R., Johnson, J.R., Wilcox, Jr. C.F. (1963). Laboratory experiments in organic chemistry. 5th ed. The MacMillan Company, USA. 560p.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K. (1994). Microscale organic laboratory: with multistep and multiscale synthesis. 3th ed, John Wiley & Sons, Inc. USA. 764p.

Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. (1976). Introduction to organic laboratory techniques: A contemporany approach. W.B. Saunders Company. United State of America.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

PRÁCTICA Nº 12

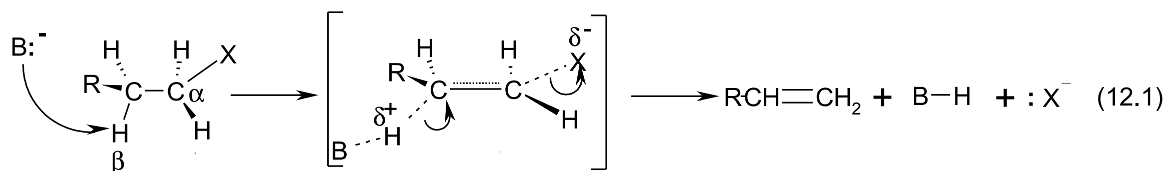
OBTENCIÓN DEL CICLOHEXENO, ACETILENO Y SU IDENTIFICACIÓN A TRAVÉS REACCIONES DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS INSATURADOS

12.1 OBJETIVO

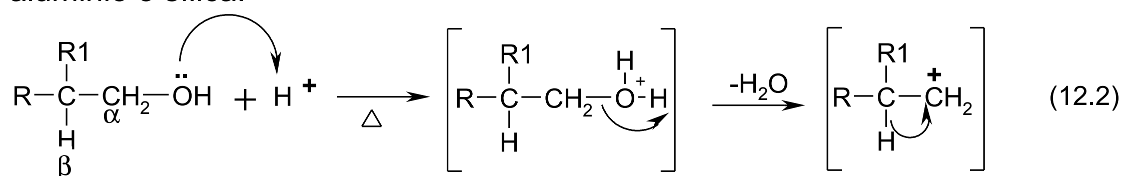
- Preparar ciclohexeno, acetileno y realizar reacciones de caracterización de hidrocarburos insaturados.

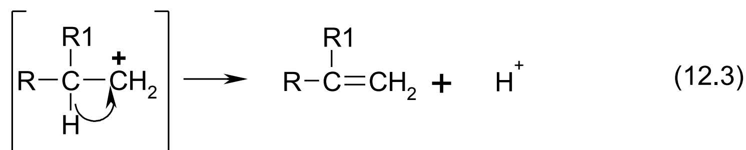
12.2 INTRODUCCIÓN

Los alquenos son hidrocarburos que se caracterizan por tener un doble enlace C=C, en el laboratorio generalmente se obtienen a partir de halogenuros de alquilo o de alcoholes mediante reacciones de eliminación; en los halogenuros, las bases inducen la deshidrohalogenación (pérdida del hidrácido) en un paso, experimentando un mecanismo de eliminación bimolecular E2 (ecuación 12.1).



En los alcoholes, los ácidos catalizan la deshidratación en dos pasos a través de un mecanismo de eliminación unimolecular E1, (ecuación 12.2 y 12.3): el primer paso consiste en la pérdida de H_2O (deshidratación) generando un carbocatión (ecuación 12.2); el segundo paso conduce a la pérdida de un protón adyacente al carbocatión para formar el alqueno (ecuación 12.3). Esto también se puede lograr mediante el paso de vapores del alcohol a altas temperaturas con catalizadores de aluminio o sílica.





La facilidad de formación de los alquenos varía dependiendo de la reacción de eliminación que se desarrolle. Si la eliminación procede por un mecanismo E1, el

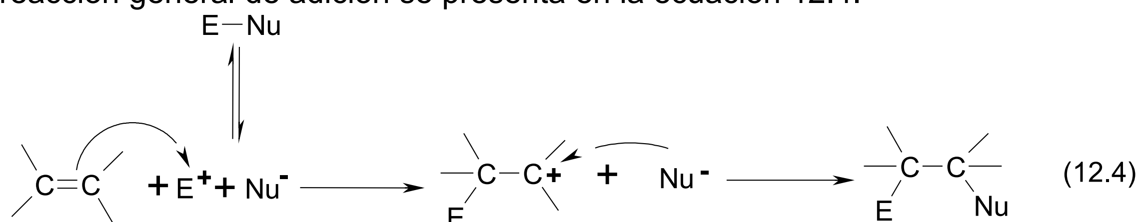
orden de reacción es $3^{ario} > 2^{ario} > 1^{ario}$, esto se debe a que la formación de un carbocatión terciario es mas estable y está mas favorecida que uno primario; mientras que en un mecanismo E2 el orden es el inverso. Además, si en la reacción es posible obtener varios alquenos, la eliminación procederá selectivamente y el isómero se obtendrá en mayor proporción seguir la regla de Saytzeff.

<<REGLA DE SAYTZEFF>> En una reacción de eliminación se obtendrá en mayor proporción el alqueno con mayor número de grupos alquilo como sustituyentes en torno de los dos carbonos que soportan el doble enlace, lo cual lo hace el más estable.

En muchos casos, el doble enlace se encuentra en el mismo carbono al que estaba enlazado al grupo hidroxilo del alcohol, pero en otros casos el esqueleto carbonado se transforma durante la reacción; esto se debe a la transposición (reagrupamiento) que experimentan los carbocationes en busca de mayor estabilidad.

Los alquenos son producidos en grandes cantidades en la industria del petróleo por pirolisis (craqueo) de alcanos en el intervalo de 400 a 600 ºC; los alcanos de alto peso molecular en presencia de óxidos de metales (catalizadores) experimentan rompimiento dando lugar a la formación de mezclas de alcanos y alquenos de menor tamaño. La deshidrogenación catalítica de alcanos para formar alquenos también es de gran importancia industrial.

Los alquenos son usados como materia prima o de partida para la síntesis de muchos compuestos tanto a nivel de laboratorio como industrial. Estas reacciones generalmente se llevan a cabo por adición de reactivos electrofílicos tales como: ácido sulfúrico, ácido hipocloroso, ente otros, al doble enlace carbono-carbono; la reacción general de adición se presenta en la ecuación 12.4.



Los alquenos asimétricos, como el propileno o el isobutileno, desarrollan el mecanismo de adición de manera altamente selectiva: el electrófilo (E^+) es adicionado siguiendo la regla de Markovnikov. Las reacciones de sustitución de los alquenos ocurren bajo condiciones especiales y a altas temperaturas.

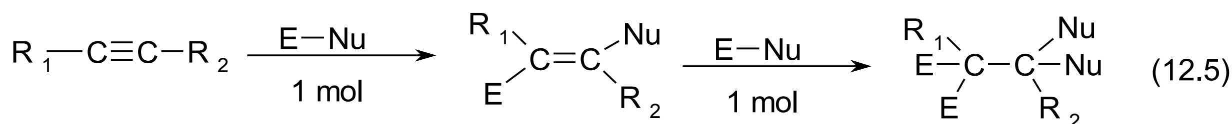
<<REGLA DE MARKOVNIKOV >> El protón se adiciona al carbono del doble enlace que contenga el mayor número de átomos de hidrógeno porque de esta manera se obtiene el carbocatión mas estable.

Los alquinos son hidrocarburos que tienen un triple enlace C≡C. Se les denomina también hidrocarburos acetilénicos porque derivan del alquino más simple que se llama acetileno.

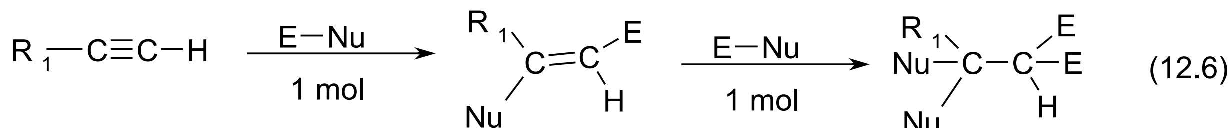
Los alcanos (p*K*a = 50) y los alquenos (p*K*a = 44) son ácidos extraordinariamente débiles. A diferencia de éstos los acetilenos terminales pueden reaccionar con bases para generar un carbanión denominado genéricamente ión alquinuro (en el acetileno se denomina ión acetiluro).

Aunque los alquinos terminales pueden reaccionar con bases conviene tener en cuenta que su acidez es muy baja. Por ejemplo, el p*K*a del acetileno esta alrededor de 25, mientras que el p*K*a del agua es de 15.7 y el p*K*a de los alcoholes está comprendido entre 16 y 19. A pesar de que un alquino terminal es un ácido muy débil, su acidez supera a la del amoniaco que tiene un p*K*a = 35.

Las reacciones de adición electrofílica caracterizan tanto a alquenos como a alquinos, estas se indican de manera general en la ecuación 12.5.



La adición electrofílica de reactivos asimétricos a alquinos terminales, siguen la regla de Markovnikov, como se presenta en la ecuación 12.6.



12.3 MATERIALES Y REACTIVOS

12.3.1 Materiales

- Aro metálico
- Condensador
- Cristalizador
- Embudo de cuello corto
- Embudo de cuello largo
- Embudo de separación
- Equipo de destilación de 100 mL
- Equipo de destilación micro
- Erlenmeyer
- Erlenmeyer de 250 mL con desprendimiento lateral
- Espátula
- Gradilla
- Manta de calentamiento
- Perlas de ebullición
- Pinza para soporte
- Pipetas
- Probeta
- Termómetro
- Tubos de ensayo

- Vidrio de reloj

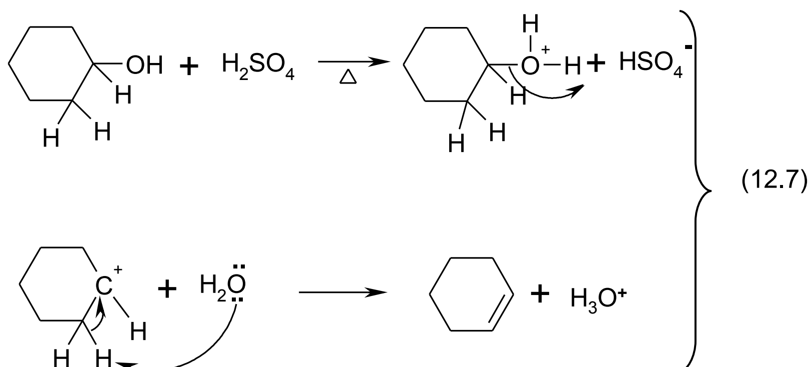
12.3.2 Reactivos

- $Ag(NH_3)_2NO_3$
- Br_2/CCl_4
- CaC_2
- $CaCl_2$ anhidro
- Ciclohexanol
- Hexanos
- H_2SO_4 concentrado
- $NaHCO_3$
- $KMnO_4$ 0.5 %
- Solución saturada de NaCl

12.4 PROCEDIMIENTO

12.4.1 Preparación del ciclohexeno

En esta práctica se preparará ciclohexeno por deshidratación de ciclohexanol por tratamiento con H_2SO_4 concentrado y calentamiento de acuerdo al mecanismo presentado en la ecuación 12.7.



Adicionar 8 mL de H_2SO_4 concentrado y frío a 35 mL de ciclohexanol en un balón de destilación de 100 mL, agitar con precaución la mezcla, adicionar perlas de ebullición y destilar teniendo cuidado con el calentamiento para que los vapores del destilado no sobrepasen los 100 ºC; continuar la destilación hasta cuando el residuo en el interior del balón sea de unos pocos mililitros o hasta cuando en el balón se comiencen a liberar vapores blancos.

<<NOTA 12.1>> El H_2SO_4 debe manejarse con extrema precaución, produce quemaduras severas al ser un agente deshidratante vigoroso.

Transferir todo el destilado (ambas fases) a un embudo de separación y enjuagar con 10 mL de H_2O, luego con 10 mL de solución saturada de NaCl y finalmente con 10 mL de $NaHCO_3$.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Unir las capas acuosas y el residuo del balón de destilación en un beaker, neutralizar y descartar por el fregadero con adición de agua abundante.

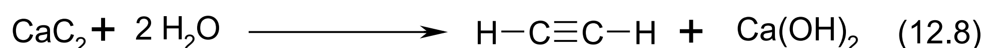
Transferir la fase orgánica a un erlenmeyer de 125 mL, adicionar de 1 o 2 g de $CaCl_2$ anhidro, tapar y agitar ocasionalmente durante 15 minutos.

Filtrar el contenido del erlenmeyer directamente a un balón de destilación de 50 mL, adicionar perlas de ebullición y destilar. Recoger y guardar la fracción que destila entre 79 y 84 ºC. Determinar el peso del producto y algunas constantes físicas, tales como: punto de ebullición, densidad, índice de refracción, entre otras.

12.4.2 Preparación del acetileno

Sujetar, con una pinza o un aro, un erlenmeyer con desprendimiento lateral de 250 mL (limpio y seco) a un soporte y adicionarle 10 g de carburo de calcio (CaC_2), conectar un embudo de separación de 100 mL al erlenmeyer por medio de un tapón de caucho. En el desprendimiento lateral conectar una manguera que termine con un trocito de tubo de vidrio para permitir la recolección del acetileno sobre agua.

Adicionar 20 mL de agua al embudo de separación y permitir que caiga el agua gota a gota sobre el carburo de calcio (ecuación 12.8). Tener listos los tubos de ensayo con sus respectivos tapones, recoger el gas producido sobre agua en los tubos disponibles y taparlos o tener los tubos de ensayo con los reactivos para caracterización de instauración listos para realizar las pruebas.



$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H-C\equiv C-H + Ca(OH)_2 \quad (12.8)$$

<<NOTA 12.2>> El acetileno produce mezclas explosivas con el aire en un rango amplio de concentraciones. Se recomienda usar gafas de seguridad durante el experimento.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Filtrar el desecho del erlenmeyer, recoger el sólido en el recipiente de desechos no tóxicos y eliminar el líquido en el fregadero con adición de agua abundante.

12.4.3 Pruebas para detección de insaturación

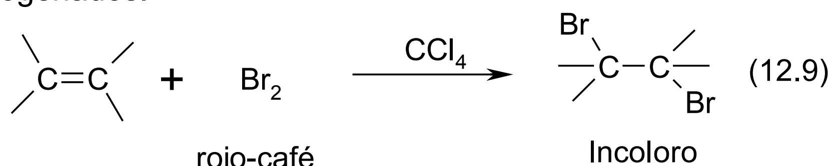
La decoloración del bromo y la reaccionan de agentes oxidantes se usan como pruebas cualitativas simples para la detección de insaturaciones en una molécula.

12.4.3.1 Prueba con Br_2/CCl_4

Tomar 1 mL de ciclohexeno y/o de cada uno de los alquenos y alquinos disponibles en el laboratorio, adicionar 0.5 mL de Br_2/CCl_4 (ecuación 12.9), agitar, observar y anotar los resultados. Comparar con los resultados de la práctica de alcanos.

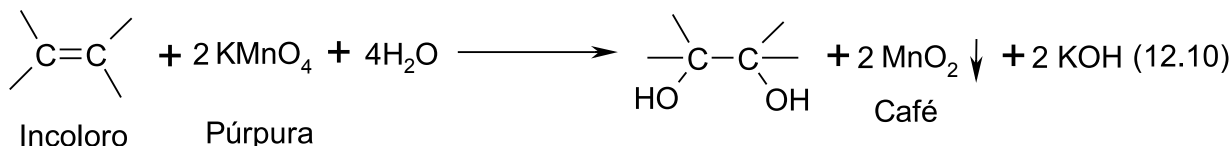
<<NOTA 12.3>> Nunca se deben tapar los tubos de ensayo en los que se están llevando a cabo las pruebas, en algunas se genera gas y estos pueden explotar.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar los residuos en el recipiente para residuos halogenados.



3.2 Prueba de Baeyer (Prueba con $KMnO_4$ al 0.5%)

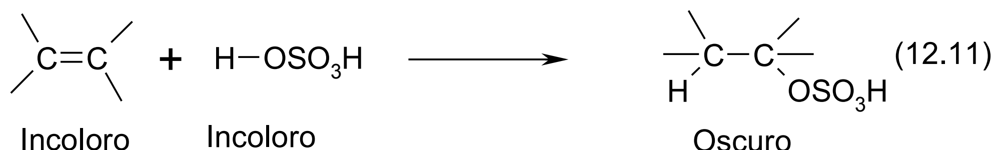
Tomar 1 mL de ciclohexeno y/o de cada uno de los alquenos y alquinos disponibles en el laboratorio, adicionar 0.5 mL de $KMnO_4$ 0.5% (ecuación 12.10), observar y anotar los resultados. Comparar con los resultados de la práctica de alcanos.



DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Filtrar y depositar los sólidos en el recipiente para residuos tóxicos y eliminar la solución en el fregadero con adición de abundante agua.

3.3 Prueba con H_2SO_4

Tomar 2 mL de H_2SO_4 y adicionar con extrema precaución 0.5 mL de ciclohexeno y/o cada uno de los alquenos y alquinos disponibles en el laboratorio (ecuación 12.11), observar y anotar los resultados. Realizar la misma prueba con alcanos y comparar los resultados.



DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Unir los residuos en un beaker, diluir con agua, neutralizar con hidróxido de sodio al 10% y eliminar en el fregadero con adición de abundante agua.

.3.4 Reacción con nitrato de plata amoniacal

Adicionar 3 mL de $Ag(NH_3)_2NO_3$ a un tubo de ensayo con ciclohexeno y/o de cada uno de los alquenos y alquinos disponibles en el laboratorio, observar la formación de un precipitado blanco. Realizar la misma prueba con alcanos y haluros de alquilo y comparar.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Filtrar y depositar los sólidos en el recipiente para residuos tóxicos, posteriormente neutralizar la solución con Na_2CO_3 y eliminar en el fregadero adicionando agua en abundancia.

12.4.4 Identificación de un compuesto desconocido

Usar las pruebas desarrolladas en el laboratorio para identificar la muestra problema que le sea asignada.

12.5 PREGUNTAS

1. a. Calcular el rendimiento teórico de la obtención del ciclohexeno.
b. Calcular la cantidad teórica de agua que puede ser obtenida en esta reacción, a partir de las cantidades usadas en la práctica.
c. Qué factores intervienen para que su rendimiento real sea menor del 100%.

2. Realizar una tabla comparativa de los resultados obtenidos con las pruebas de insaturación con los alquenos y los alcanos trabajados

3. Escribir el mecanismo de reacción para la deshidratación del 2-metilciclohexanol.

4. Entre las reacciones colaterales en la síntesis del ciclohexeno se produce diciclohexiléter. Explicar mediante reacciones la formación de este eter.

5. Dónde y cómo fueron removidos cada uno de los siguientes contaminantes del ciclohexeno:
a. Diciclohexil-éter
b. Acido sulfúrico
c. Acido sulfuroso
d. Agua

6. Plantear los pasos para una síntesis alterna del ciclohexeno a partir del ciclohexanol vía bromociclohexano.

7. Indicar la estructura de todos los productos esperados de la deshidratación de los compuestos dados abajo: (resaltar el producto principal):
a. 1-metil-ciclohexanol
b. 3-metil-ciclohexanol
c. 4-metil-ciclohexanol

8. Establecer las diferencias y las semejanzas entre una eliminación tipo Saytzeff y otra tipo Hofmann.

9. Escribir las reacciones del acetileno con cada uno de los reactivos empleados para caracterizar el enlace triple.

10. Caracterizar, mediante pruebas sencillas, el pentino, el penteno y el pentano.

11. Cómo se puede diferenciar un alquino no terminal de un alquino terminal. Escribir las reacciones respectivas.

12. Deducir y explicar el orden de acidez de los siguientes compuestos: etano, eteno y etino.

13. Explicar algunos procedimientos para la obtención hidrocarburos insaturados a nivel de laboratorio e industrial.

12.6 BIBLIOGRAFÍA

Adams, R., Johnson, J.R., Wilcox, Jr. C.F. (1963). Laboratory experiments in organic chemistry. Fifth edition. The MacMillan Company, USA. 560p.

Barrows, S.E., Eberlein, T.H. (2005). Cis and Trans Isomers of Cycloalkenes. J. Chem. Educ. 2005, 82, 1334.

Bertolini, T.M., Tran, P.D. (2006). Electrophilic Additions to Alkenes. J. Chem. Educ. 2006, 83, 590.

Brown, T.M., Dronsfield, A.T., Hitchcock, I. (1991). A quick and effective demonstration of anti-Markovnikov addition to alkenes. J. Chem. Educ. 1991, 68, 785.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. Ninth edition, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Feist P. (1997-2003). Organic Chemistry Undergraduate Course. Lab Course. University of Colorado, Boulder, Chemistry and Biochemistry Department. http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/ochemlabtech.html.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

PRÁCTICA Nº 13

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

13.1 OBJETIVO

- Preparar el *m*-nitrobenzoato de metilo y el *p*-terbutilfenol a través de las respectivas reacciones de sustitución electrofílica aromática.

- Demostrar la reactividad relativa de derivados aromáticos monosustituidos frente al benceno.

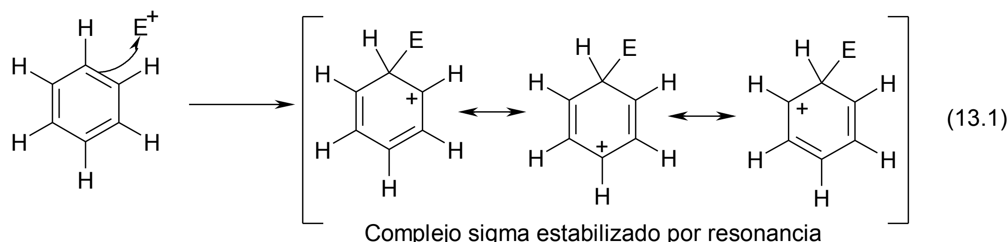
13.2 INTRODUCCIÓN

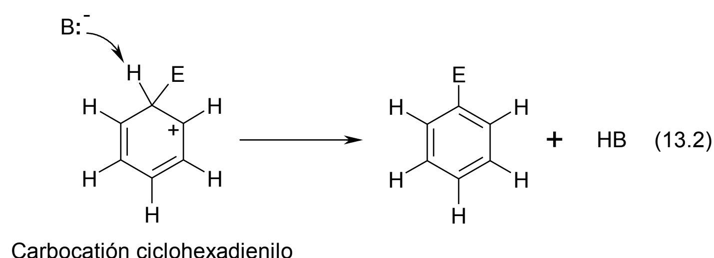
La sustitución electrofílica aromática es una reacción importante en química orgánica porque permite la introducción de muchos y variados grupos funcionales en el anillo aromático.

El benceno, tiene nubes electrónicas π por arriba y por debajo del plano molecular que forman los enlaces σ (C-C). Aunque los electrones π del benceno hacen parte de un sistema aromático estable pueden atacar a un electrófilo fuerte y generar un carbocatión que está relativamente estabilizado por deslocalización de la carga positiva (ecuación 13.1). El carbocatión ciclohexadienilo se denomina **complejo sigma**, porque el electrófilo está unido al anillo por un nuevo enlace sigma.

El complejo sigma no es aromático porque el átomo de carbono unido al electrófilo presenta una hibridación sp^3 e interrumpe el anillo de orbitales *p* y desplaza la nube electrónica, esta pérdida de aromaticidad contribuye a que el ataque del electrófilo sea muy endotérmico. El complejo sigma puede recuperar la aromaticidad por inversión del primer paso, es decir, volviendo a los reactivos, o por la pérdida de un protón en el átomo de carbono sp^3, esto se logra por el ataque de una base (ecuación 13.2).

El producto final es formalmente el producto de sustitución de uno de los hidrógenos del anillo aromático por un electrófilo y por tanto a este mecanismo, se denomina ***Sustitución Electrófilica Aromática*** **(SEAr).**





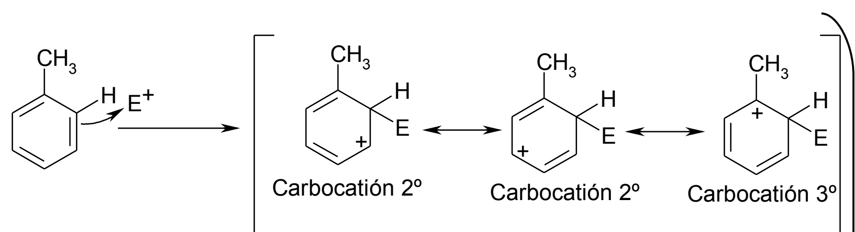
Los sustituyentes del anillo arómatico varían la reactividad de este frente a la reacción de SEAr, estos pueden hacer al anillo mas o menos reactivo que el benceno frente a un electrófilo determinado, lo cual depende de cómo interactúan con el carbocatión intermediario.

La SEAr es 25 veces más rápida con el tolueno que con el benceno y por ello se dice que e tolueno está activado, respecto al benceno. La nitración del tolueno origina una mezcla de productos, en la que los productos mayoritarios son los que resultan de la sustitución en las posiciones *orto* y *para*. Se dice que el grupo metilo del tolueno es *orto* y *para* director.

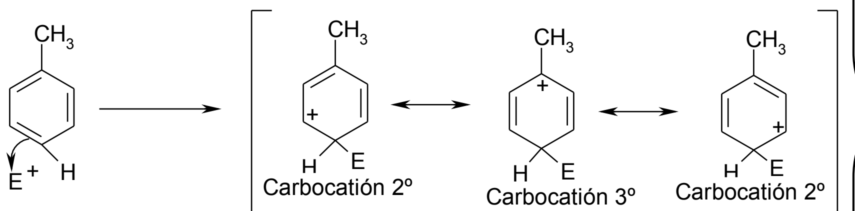
Cuando el benceno reacciona con un electrófilo, el complejo sigma tiene la carga positiva distribuida sobre tres átomos de carbono secundarios (ecuación 13.1), no obstante, en el caso de la sustitución del tolueno, la carga positiva está repartida sobre dos átomos de carbono secundarios y uno terciario (ecuación 13.3) si la sustitución es *orto* o *para*; pero si el ataque fuera en la posición *meta*, la carga positiva estaría repartida sobre tres carbonos secundarios (ecuación 13.3). En contraste con lo anterior, algunas reacciones de SEAr son más lentas que las del benceno. Por ejemplo, en la SEAr del nitrobenceno el grupo nitro es un potente desactivante del proceso porque su fuerte efecto inductivo electrón-atrayente provoca una importante disminución de la densidad electrónica del anillo aromático y hace que el anillo sea menos nucleofílico que el anillo del benceno.

El ataque a las posiciones *orto*, *meta* o *para* del nitrobenceno forma tres cationes ciclohexadienilo que tienen la carga positiva repartida en tres átomos de carbono. Sin embargo, en los ataques *orto* y *para* una de las estructuras resonantes contiene dos cargas positivas en átomos contiguos. Como las cargas son de igual signo se repelen y se produce una desestabilización importante de los intermedios de ataque *orto* y *para*. Una estructura resonante que contenga las dos cargas positivas en átomos contiguos no se da en el ataque *meta* y por tanto esta posición es la favorecida (ecuación 13.4). Por lo general, y con la sola excepción de los halógenos, los grupos electrón-atrayentes son desactivantes y *meta* directores.

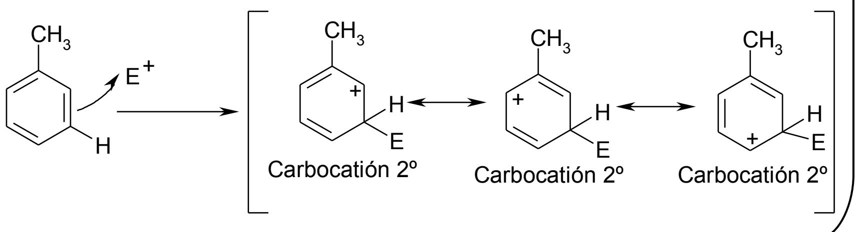
Ataque *orto* en la SEAr del tolueno



Ataque *para* en la SEAr del tolueno

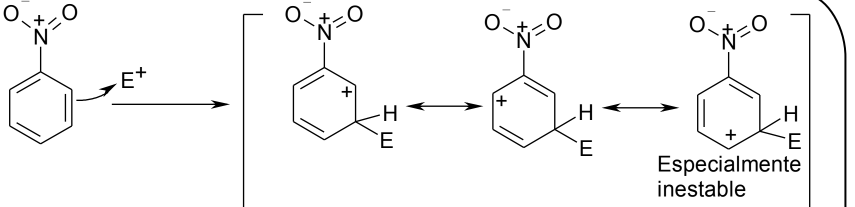


Ataque *meta* en la SEAr del tolueno

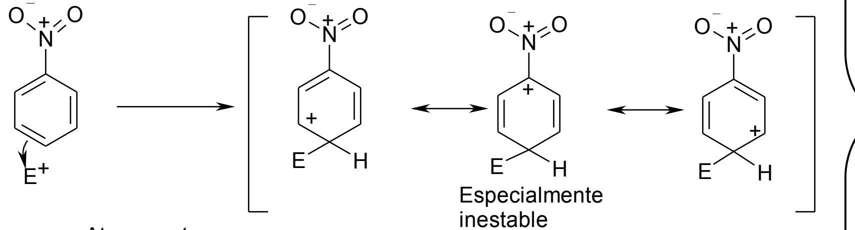


(13.3)

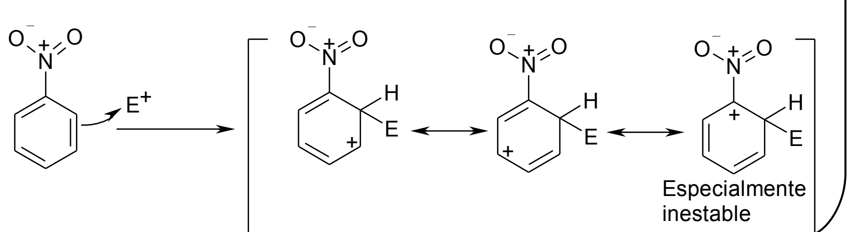
Ataque *meta*



Ataque *para*



Ataque *orto*



(13.4)

13.3 MATERIALES Y REACTIVOS

13.3.1 Material

- Aro
- Baño María
- Beaker
- Cristalizador
- Cronómetro
- Embudo Buchner
- Embudo de cuello corto
- Embudo de separación de 100 mL
- Erlenmeyer
- Erlenmeyer con desprendimiento lateral
- Espátula
- Frasco lavador
- Fusiómetro
- Gradilla
- Hielo
- Mechero
- Pipetas
- Tubo capilar
- Tubos de ensayo
- Varilla de vidrio
- Vidrio de reloj

13.3.2 Reactivos

- Acetanilida/CH_3COOH 0.2 M
- Acido acético
- Antraceno
- Benceno/CH_3COOH 0.2 M
- Benzoato de metilo
- Bifenilo
- Br_2/CH_3COOH 0.05 M
- Clorobenceno
- Clorobenceno/CH_3COOH 0.2M
- Cloruro de aluminio granulado
- Cloruro de t-butilo
- Eter de petróleo
- Fenol
- Fenol/CH_3COOH 0.2 M
- HCl concentrado
- Hielo
- HNO_3 concentrado
- H_2SO_4 concentrado
- Metanol
- Naftaleno
- NaOH 10%
- $NaHCO_3$ 5%
- *p*-nitrofenol/CH_3COOH 0.2 M

13.4 PROCEDIMIENTO

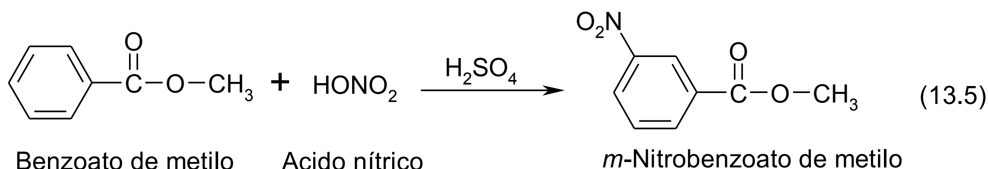
<<PRECAUCIÓN USAR GAFAS Y GUANTES A LO LARGO DE TODA LA PRÁCTICA>>

13.4.1 Preparación de *m*-nitrobenzoato de metilo

Depositar 7 mL de ácido sulfúrico concentrado y frío en un erlenmeyer de 125 mL, adicionar gota a gota y con agitación 3.2 mL de benzoato de metilo.
En otro erlenmeyer, mezclar 3 mL de ácido nítrico concentrado frío con 3 mL de ácido sulfúrico concentrado frío (mezcla nitrante).

<<NOTA 13.1>> Adicionar poco a poco el ácido sulfúrico sobre el ácido nítrico, no se debe invertir el orden de adición de los ácidos y ambos erlenmeyeres se deben mantener en un baño con hielo.

Adicionar la mezcla nitrante ($HONO_2$ + H_2SO_4) gota a gota a la solución ácida del benzoato, agitar suavemente y constantemente el erlenmeyer (ecuación 13.5) este proceso debe durar 20 minutos. Esperar y agitar ocasionalmente durante 10 minutos para que la reacción se complete.



<<NOTA 13.2>> La mezcla reaccionante debe manejarse con extremo cuidado, evitar agitar vigorosamente, hacerlo preferiblemente sobre una superficie plana y de manera tal que se genere un remolino en el interior del erlenmeyer.

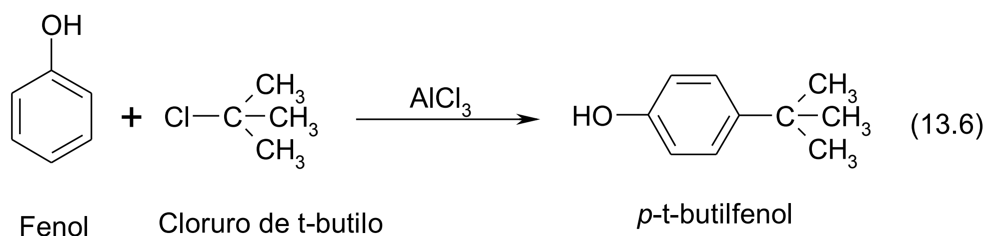
Transferir la mezcla reaccionante a un beaker de 200 mL el cual debe contener 30 g de hielo picado con agitación. Filtrar al vacío, lavar el sólido con abundante agua para eliminar los residuos de ácido y finalmente lavarlo dos veces con 5 mL de metanol frío. Secar el producto, pesarlo para determinar el rendimiento de la reacción y tomar el punto de fusión. Guardar el sólido en el recipiente para el *m*-nitrobenzoato de metilo.

<<NOTA 13.3>> Si es necesario, recristalizar el producto en metanol.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los desechos en un beaker neutralizar con mucho cuidado con NaOH 10% y eliminar en el fregadero con adición de agua abundante. Transferir los lavados con metanol al recipiente de solventes residuales y los capilares al contenedor de vidrio quebrado.

13.4.2 Preparación de *p*-ter-butilfenol mediante la reacción de Friedel-Crafts

Depositar 6.5 mL de cloruro de *t*-butilo en un erlenmeyer de 50 mL y adicionar 4.7 g de fenol, agitar la mezcla hasta cuando el fenol este completamente disuelto, dejar el erlenmeyer en el interior de la cabina de extracción y adicionar 0.05 g de cloruro de aluminio granulado. Agitar, con una varilla de vidrio la mezcla y adicionar nuevamente 0.05 g de cloruro de aluminio. Repetir el procedimiento hasta completar la adición de 1.5 g del catalizador (ecuación 13.6). La reacción finalizará en el momento en que la mezcla solidifique, esto sucederá, aproximadamente 30 minutos después de iniciado el proceso.



<<NOTA 13.5>> Realizar toda la práctica en el interior de una cabina extractora de gases, si es posible pesar las masas requeridas en una balanza ubicada dentro de la misma cabina.

<<NOTA 13.6>> El mejor rendimiento se obtiene cuando el $AlCl_3$ es puro y anhidro (se caracteriza por su color amarillo).

<<NOTA 13.7>> Evitar el contacto con el cloruro de hidrógeno gaseoso producido en la reacción.

<<NOTA 13.8>> Si la mezcla reaccionante se calienta, enfriar en un baño de agua.

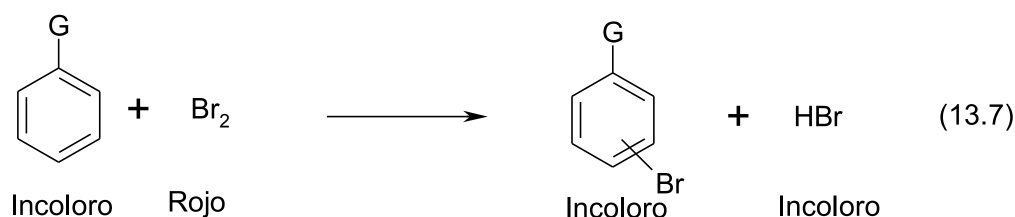
Adicionar 20 mL de agua ácidulada al sólido obtenido y romperlo con ayuda de una espátula, hasta obtener fragmentos pequeños. Filtrar al vacío y secar el sólido por succión durante 5 minutos.

<<NOTA 13.9>> Acidular el agua con ácido clorhídrico y verificar con papel indicador.

Transferir el sólido a un erlenmeyer de 250 mL y adicionar éter de petróleo hasta solubilizarlo, calentar suavemente la mezcla en un baño de María para lograr la solubilización completa. Filtrar la mezcla al vacío en caliente y enfriar el filtrado en un baño con hielo, los cristales blancos de *p*-t-butilfenol deben formarse. Filtrar al vacío para recuperar los cristales, secar el producto, pesarlo y determinar el punto de fusión.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los desechos en un beaker neutralizar con mucho cuidado con NaOH 10% y eliminar en el fregadero con adición de agua abundante. Transferir el residuo de éter al recipiente de solventes residuales y los capilares al contenedor de vidrio quebrado.

13.4.3 Reactividad relativa del anillo aromático



Depositar en seis tubos apropiadamente marcados 2 mL de cada uno de los siguientes compuestos: acetanilida, benceno, clorobenceno, *p*-nitrofenol, fenol, ácido acético y 13 mL de una solución 0.05 M de bromo en ácido acético. Llevar los tubos a un baño de María a 35 ± 2ºC durante 5 minutos, retirar del baño el tubo que contiene la solución de bromo y adicionar 2 mL de esta a cada uno de los seis tubos restantes, agitar, continuar el calentamiento y registrar el tiempo en el cual los reactivos decoloran el bromo. El tubo que contiene únicamente ácido acético y bromo será el control. Después de 10 minutos de iniciada la reacción aumentar la temperatura del baño hasta 80ºC y registrar los tubos que hayan reaccionado. Si después de 1 hora de reacción algún reactivo no ha reaccionado (No ha decolorado completamente el bromo), estimar la reactividad de este comparándolo con el control. Organizar los reactivos empleados por su reactividad creciente frente a la SEAr del bromo.

<<NOTA 13.10>> Manejar la solución de Br_2/CH_3COOH con extrema precaución y presición, el Br_2 produce quemaduras severas y difíciles de sanar.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir los residuos al recipiente de desechos halogenados.

13.4.4 Reacciones de caracterización para anillos aromáticos

4.1 Cloruro de aluminio en cloroformo

Depositar en un tubo de ensayo 2 mL de cloroformo, adicionar 0.1 mL o 0.1g del compuesto aromático y homogenizar. Inclinar el tubo de ensayo para humedecer las paredes de este y posteriormente adicionar 0.2 g de cloruro de aluminio anhidro de modo que el polvo adicionado caiga sobre las paredes del tubo. Observar el color que toma el cloruro de aluminio tanto en la pared del tubo como en la solución. Realizar la prueba con éter de petróleo, clorobenceno, bifenilo, naftaleno y antraceno.

<<NOTA 13.11>> Realizar las pruebas en el interior de una cabina extractora de gases, si es posible pesar las masas requeridas en una balanza ubicada dentro de la misma cabina

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir los residuos al recipiente de desechos halogenados.

.4.2 Prueba de Le Rosen

Depositar 0.2 mL del compuesto aromático a caracterizar en un tubo de ensayo y adicionar 0.1 mL del reactivo de Le Rosen (formaldehído-ácido sulfúrico). Observar el color que se produce. Realizar la prueba con éter de petróleo, clorobenceno, bifenilo, naftaleno y antraceno.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los desechos en un beaker neutralizar con mucho cuidado con NaOH 10% y transferir al recipiente de desechos aromáticos.

13.4.5 Identificación de un compuesto desconocido

Usar las pruebas desarrolladas en el laboratorio para identificar tanto la cantidad de anillos aromáticos como la reactividad relativa de la muestra problema que le sea asignada.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Transferir los residuos al recipiente de desechos halogenados o al de desechos aromáticos según sea el caso.

13.5 PREGUNTAS

1. Explicar la reactividad de cada uno de los compuestos sintetizados en esta práctica al reaccionar con Br_2/CH_3COOH.

2. Indicar las diferencias y/o semejanzas entre la reacción de sustitución electrofílica aromática y la sustitución electrofílica alifática?

3. ¿Cuál de las reacciones efectuadas tuvo el mayor rendimiento, cómo justifica este hecho?

4. Explicar por qué la reacción entre el bromuro de *n*-propilo y el benceno en presencia de $AlCl_3$, produce principalmente isopropilbenceno. Proponga un método para obtener exclusivamente *n*-propilbenceno.

5. Escribir las reacciones para mostrar como pueden ser preparados los siguientes compuestos mediante la reacción de Friedel Crafts:
   a) Difenilmetano b) *p*-Cloroetilbenceno
   c) *p*-Bromoacetofenona d) *p*-Nitrociclohexilbenceno

6. En la nitración del benzoato de metilo, por qué se utiliza el H_2SO_4?

7. En que posición entrará el grupo nitro, al realizar la reacción de nitración de los siguientes compuestos:
   a) Fenol b) Acetanilida c) Tolueno
   d) Benzaldehído e) Benzonitrilo f) Acido benzóico
   g) Anilida

8. Escribir las reacciones para la conversión paso a paso del benceno en:
a) p-Bromobencenosulfonamida b) Acido-3-5-dibromo-4-aminobenzóico

9. Qué ácido se forma mediante la oxidación del *p*-cimeno (*p*-isopropiltolueno)?

10. Cuáles son los colores característicos de cada uno de los siguientes compuestos frente a las reacciones de caracterización de anillos aromáticos?

a) Anisol b) Benceno c) Difenilmetano
d) Antraceno e) β-Naftol f) Fenantreno

11. Escribir las reacciones de caracterización de anillos aromáticos con cada uno de los sustratos empleados?

13.6 BIBLIOGRAFÍA

Adams, R., Johnson, J.R., Wilcox Jr, C.F. (1963). Laboratory experiments in organic chemistry. 5th ed, The MacMillan Company, USA. 560p.

Durst, H.D., Gokel, G.W. (1985). Química orgánica experimental. Editorial Reverté S.A, España. 287p.

Feigl, F., Anger, V., Oesper, R. (1975). Spot test in organic analysis. 7th ed, Elsevier Scientific Publishing Company, Netherlands. 772p.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

Shriner, R.L., Fuson, R.C., Curtin, D.Y., Morril, T.C. (1980). The systematic identification of organic compounds (A laboratory manual). 6th edition. Jhon Wiley & Sons. USA. 606p.

PRÁCTICA Nº 14

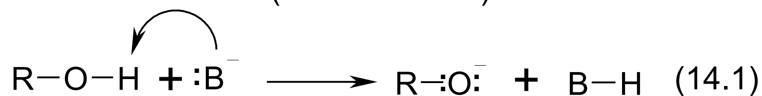
REACCIONES DE CARACTERIZACIÓN PARA ALCOHOLES Y FENOLES

14.1 OBJETIVOS

- Determinar las propiedades químicas más comunes de los alcoholes y los fenoles a través de reacciones de caracterización.

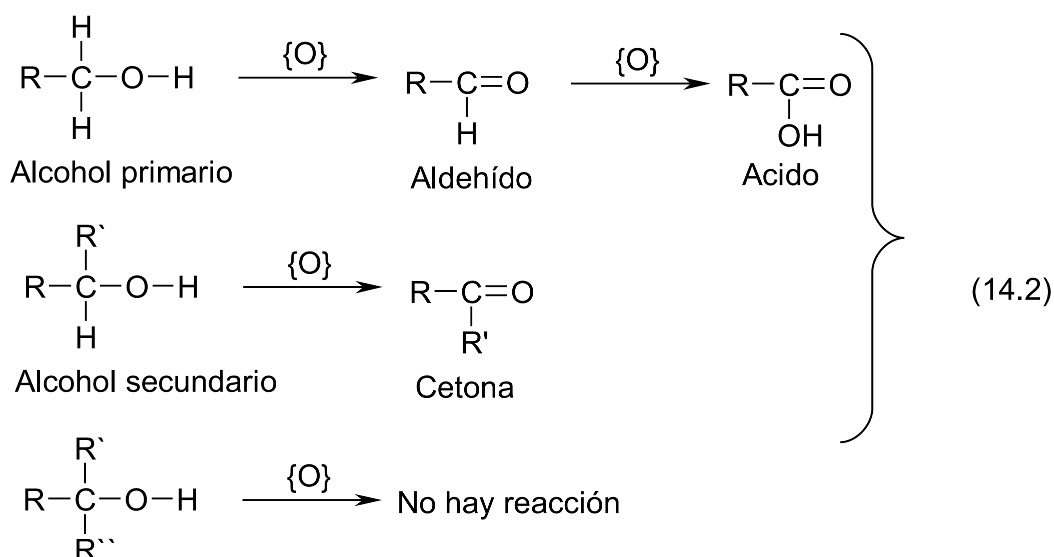
14.2 INTRODUCCIÓN

La estructura de un alcohol se asemeja a la del agua puesto que un alcohol procede de la sustitución formal de uno de los hidrógenos del agua por un grupo alquilo. Al igual que el protón del hidroxilo del agua, el del hidroxilo de un alcohol es débilmente ácido. Una base fuerte puede sustraer el protón del hidroxilo de un alcohol para generar un alcóxido (ecuación 14.1).



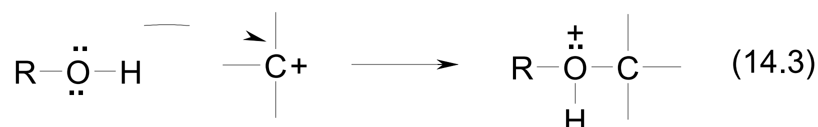
La constante de disociación ácida de los alcoholes varía según su estructura desde aproximadamente 10^{-16}para el metanol hasta aproximadamente 10^{-19} para la mayor parte de los alcoholes terciarios. La acidez de los alcoholes disminuye a medida que aumenta el grado de sustitución en el resto del grupo alquilo.

En los alcoholes es muy común la reacción de oxidación, la cual les permite ser convertidos en aldehídos, en cetonas o en ácidos carboxílicos, según el tipo de alcohol y el oxidante empleado (ecuación 14.2).

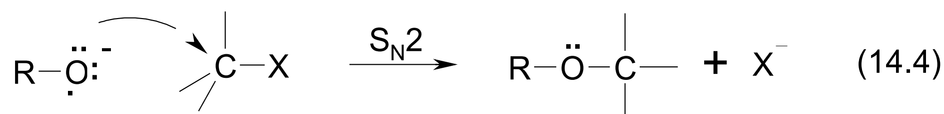


Los alcoholes son compuestos muy empleados en síntesis orgánica ya que se pueden transformar en otros grupos funcionales aprovechando su carácter nucleofílico o electrofílico.

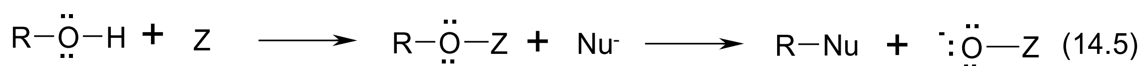
Un alcohol es un nucleófilo débil (ecuación 14.3) y tiende a reaccionar con especies electrofílicas muy reactivas, como los carbocationes, tal y como ocurre en las reacciones S_N1 o en las reacciones de hidratación de alquenos.



Por otra parte, los alcoholes pueden convertirse en iones alcóxidos, los cuales son mucho más nucleofílicos y puede atacar a electrófilos débiles y por tanto participar en reacciones S_N2 (ecuación 14.4).



Un alcohol es un electrófilo pobre porque el grupo hidroxilo es muy básico y por tanto es un mal grupo saliente. Para convertir a los alcoholes en especies electrofílicas hay que transformar el grupo OH en un buen grupo saliente. En la ecuación 14.5 el alcohol se convierte en un derivado, simbolizado como ROZ. Para que este derivado pueda ser atacado por un nucleófilo, el grupo Z debe ser electrón-atrayente, porque de esta forma el grupo saliente (ZO-) es muy poco básico.



Una forma, basada en la metodología anterior, de activar a los alcoholes en el proceso S_N2 consiste en convertirlos en sulfonatos (ésteres de ácidos sulfónicos, Z=R-SO_2).

Otra forma más simple de convertir un grupo hidroxilo en un buen grupo saliente es protonándolo. En este caso el grupo saliente ya no es el ión hidróxido sino el agua, que es mucho menos básica.

Los fenoles se caracterizan porque el grupo hidroxilo esta unido a un anillo aromático, son ácidos más fuertes que los alcoholes o el agua, la razón principal de esto, es que la carga negativa en el ión fenóxido puede deslocalizarse por todo el anillo aromático mediante resonancia, mientras que la carga negativa en el ión alcóxido esta localizada sobre el átomo de oxígeno, por consiguiente un fenol no es un alcohol o viceversa.

14.3 MATERIALES Y REACTIVOS

14.3.1 Material

- Baño María
- Cristalizador
- Embudo Buchner
- Embudo de separación
- Erlenmeyer de 125 mL
- Erlenmeyer con desprendimiento lateral
- Espátula
- Fusiómetro
- Gradilla
- Mechero
- Papel Indicador
- Papel filtro
- Pipetas
- Probeta
- Tubos de ensayo
- Tubo capilar
- Vidrio de reloj
- Varilla de agitación

14.3.2 Reactivos

- Acetona
- Acido acético al 5%
- Acido gálico 5%
- Acido oxálico al 5%
- Acido salicílico
- Acido sulfúrico concentrado
- Acido tánico 5%
- Alcohol alílico
- Alcohol bencílico al 5%
- Alcohol *n*-butílico
- Alcohol *sec*-butílico
- Alcohol *iso*-butílico
- Alcohol *ter*-butílico
- Alcohol cetílico
- Anisol
- Benzoato de fenilo

- Bisulfito de sodio
- Catecol
- Cloruro de acetilo
- Cloruro de benzoilo
- Etanol
- Eter etílico
- Fenol al 5%
- Hidróxido de sodio al 10%
- Metanol
- 2-Naftol
- *p*-Nitrofenol
- Permanganato de potasio al 5%
- Reactivo de Lucas
- Sodio metálico
- Solución de $K_2Cr_2O_7$ al 1%
- Solución de I_2/KI
- Tricloruro férrico al 3%

14.4 PROCEDIMIENTO

14.4.1 Propiedades y reacciones de los alcoholes

En los siguientes ensayos se trabajará con los siguientes alcoholes *n*-butílico, *sec*-butílico, *iso*-butílico, *ter*-butílico y cetílico.

14.4.1.1 Solubilidad

Rotular cinco tubos de ensayo y adicionar a cada uno 3 mL de agua destilada, posteriormente agregar a cada uno 0.2 mL de cada uno de los alcoholes a estudiar. Agitar, observar y tabular los resultados.

Repetir la prueba de solubilidad usando como solvente éter y luego ácido sulfúrico en vez de agua.

<<NOTA 14.1>> En muchos casos el ácido sulfúrico puede oxidar y polimerizar la muestra, en estos casos se debe clasificar el compuesto como soluble.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los residuos en el recipiente de solventes residuales.

14.4.1.2 Acidez

Marcar 5 tubos de ensayo y adicionar a cada uno 0.2 mL del alcohol respectivo, posteriormente agregar a cada tubo un trocito de sodio metálico. Observar la velocidad con que hay desprendimiento de burbujas en cada una de las muestras. Tabular los resultados obtenidos y ordenar los compuestos en forma ascendente de acidez.

<<NOTA 14.2>> El tamaño del sodio no debe ser mayor que la cabeza de un fósforo, disolver el alcohol cetílico en 1 mL de dioxano.

<<NOTA 14.3>> No olvidar que el sodio metálico es muy reactivo y reacciona explosivamente al contacto con agua. No intentar esta reacción bajo ningún

pretexto so pena de ser penalizado por conducta inapropiada en el laboratorio. Revisar las instrucciones de la práctica Nº 7.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Adicionar a cada tubo de ensayo lentamente 1 mL de etanol absoluto para destruir el exceso de sodio y depositar esta solución en el recipiente de solventes orgánicos residuales.

14.4.1.3 Prueba de Lucas

Rotular cinco tubos de ensayo y adicionar 2 mL del reactivo de Lucas a cada uno, posteriormente agregar a cada uno 0.5 mL de los alcoholes en estudio. Tapar los tubos, agitarlos y anotar el tiempo de formación de la turbidez o de una segunda fase líquida. Si no hay signos de reacción después de 5 minutos, introducir el tubo durante 5 minutos en un baño María a 80 ºC. Considerar como negativo el ensayo, si después de 5 minutos de enfriamiento no se observa ninguna turbidez ni la aparición de la segunda fase líquida. Tabular sus resultados.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los residuos en un embudo de separación y adicionar 5 mL de éter dietílico, agitar suavemente, liberar la presión y separar las capas. Depositar la capa acuosa en un beaker, neutralizarla con NaOH 10% y eliminarla en el fregadero adicionando agua en abundancia. Transferir la capa orgánica al recipiente de desechos halogenados.

14.4.1.4 Prueba de oxidación

Adicionar 1 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ al 1% a cada uno de cinco tubos de ensayo rotulados, agregar a todos una gota de H_2SO_4 concentrado y agitar vigorosamente, posteriormente agregar 0.2 mL de los alcoholes enumerados al comienzo y calentar moderadamente.

Anotar cualquier cambio de color que se presente. Resumir los resultados en una tabla. Ordenar los alcoholes de acuerdo con la reactividad ascendente.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Recoger los residuos en un beaker y adicionar bisulfito de sodio para reducir el Cr(VI) a Cr(III) la solución debe ser verde. Transferir a un embudo de separación y adicionar 5 mL de éter dietílico, agitar suavemente, liberar la presión y separar las capas. Depositar la capa acuosa en un beaker y alcalinizarla con NH_4OH para precipitar el cromo, filtrar la solución y eliminar el sólido en el recipiente de desechos peligrosos, neutralizar las aguas y eliminarlas en el fregadero adicionando agua en abundancia. Depositar la capa orgánica en el recipiente de solventes orgánicos residuales.

14.4.1.5 Prueba de esterificación

Transferir 0.5 mL de cada uno de los alcoholes bajo estudio a un tubo de ensayo diferente y adicionar gota a gota con agitación constante 0.3 mL de cloruro de acetilo. Hacer observaciones tales como: reacción endo o exotérmica, naturaleza

de los vapores liberados, para esto utilizar un trocito de papel indicador previamente humedecido con agua.

<<NOTA 14.4>> Tener mucho cuidado al manejar el cloruro de acetilo, muchas de sus reacciones son vigorosas y es un agente lacrimógeno poderoso.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Recoger los residuos en el recipiente de desechos tóxicos.

14.4.1.6 Prueba del Yodoformo

Adicionar 0.1 mL del alcohol a analizar en cada uno de cinco tubos de ensayo que contienen 1 mL de agua y 0.1 mL de NaOH al 10%, agregar gota a gota con agitación la solución de I_2/KI hasta cuando una cantidad definida de un sólido amarillo pálido permanezca. Si después de adicionar 2 mL de la solución de I_2/KI no se detecta la formación del sólido no se debe adicionar más esta solución.

Hacer las observaciones y resumir el comportamiento en una tabla. Justificar los resultados.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los desechos en un beaker, adicionar 1 mL de acetona para destruir el yodo remanente y filtrar la solución para remover el yodoformo. Depositar el yodoformo en el recipiente de desechos halogénados y eliminar el líquido residual en el fregadero adicionando agua en abundancia.

14.4.2 Propiedades y reacciones del fenol

<<NOTA 14.5>> Las siguientes pruebas se llevarán a cabo con soluciones de los ácidos gálico y tánico y el fenol al 5%, no olvidar que los fenoles causan quemaduras severas, de tal manera que se debe manejar con extremo cuidado.

14.4.2.1 Acidez

Determinar la acidez de la solución acuosa del fenol utilizando un trocito de papel, indicador azul, rojo congo e indicador universal.

Paralelamente hacer pruebas con soluciones acuosas al 5% de alcohol bencílico, ácido oxálico y ácido acético.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Adicionar a cada tubo de ensayo lentamente 1 mL de metanol anhidro para destruir el exceso de sodio y depositar esta solución en el recipiente de solventes orgánicos residuales.

14.4.2.2 Prueba del cloruro férrico

Adicionar 0.2 mL de la solución acuosa de fenol al 5% a 5 mL de etanol contenido en un tubo de ensayo y 0.2 mL de una solución de $FeCl_3$ al 3%, agitar y observar. Indicar el cambio que se debe observar.

Repetir el ensayo anterior pero utilizando las siguientes sustancias en vez de fenol:

a. Cristales de ácido salicílico
b. Un cristal de 2-naftol
c. Un cristal de catecol (*o*-dihidroxibenceno)
d. Una gota de acetona o alcohol alílico
e. *p*-Nitrofenol

Hacer las observaciones y explicar los resultados.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los desechos en un beaker, diluir con agua y eliminar en el fregadero adicionando agua en abundancia.

14.4.2.3 Prueba de oxidación
A 5 mL de una solución de $KMnO_4$ al 5% agregar 2 mL de una solución de fenol al 5%. Calentar la solución y agitar vigorosamente. ¿Qué se observa? ¿Cómo se explica este comportamiento? Realizar un ensayo similar pero usando 0.2 mL de anisol en vez de la solución de fenol y comparar los resultados.

14.4.3 Identificación de un compuesto desconocido

Usar las pruebas desarrolladas en el laboratorio para identificar la muestra problema que le sea asignada.

<<NOTA 14.6>> La muestra problema puede ser trabajada simultáneamente en la medida en que se desarrollan las respectivas pruebas.

14.5 PREGUNTAS

1. ¿Da el metanol la prueba o ensayo de yodoformo positiva? Explicar y resumir su respuesta.

2. ¿Cuál de los siguientes alcoholes: *n*-heptílico, ciclohexanol ó 2-metil-2-butanol, darían positiva las siguientes pruebas? (Justificar su respuesta).

a. Yodoformo
b. De oxidación con $K_2Cr_2O_7$
c. De Lucas
d. De esterificación

3. Escribir las fórmulas estructurales y los nombres de los alcoholes isómeros del alcohol amílico ($C_5H_{11}OH$) e indicar cuál de ellos daría positiva la prueba de Lucas pero al mismo tiempo la prueba del Iodoformo negativa.

4. Explicar el orden de reactividad de los diferentes tipos de alcoholes en la prueba de Lucas. ¿Por qué mecanismo transcurre la prueba de Lucas?

5. ¿Qué papel juega el $ZnCl_2$ en el reactivo de Lucas?

6. Consultar cómo se realiza la oxidación del etanol en el hígado por acción catalítica de la enzima alcohol-deshidrogenasa. Explicar.

7. Escribir de manera general las reacciones de los alcoholes y fenoles con los reactivos de caracterización estudiados.

8. Explicar la diferencia de acidez entre un alcohol y un fenol.

9. Explicar por qué los fenoles no sufren las reacciones de oxidación realizadas en esta práctica.

10. Explicar el mecanismo de la reacción del yodoformo.

14.6 BIBLIOGRAFÍA

Adams, R., Johnson, J.R., Wilcox Jr, C.F. (1963). Laboratory experiments in organic chemistry. 5th ed. The MacMillan Company, USA. 560p.

Brewster, R.Q., VanderWerf, C.A., McEwen, W.E. (1974) Curso de química orgánica experimental. 1ª ed, Editorial Alhambra S.A, España. 199p.

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Kolb, K.E. (1986). Comparison of chemical oxidation of alkanes, alkenes, and alcohols on the overhead projector. J. Chem. Educ. 1986, 63, 977.

Leenson, I.A. (1997). Identification of Primary, Secondary, and Tertiary Alcohols: An Experiment in Spectrophotometry, Organic Chemistry, and Analytical Chemistry J. Chem. Educ. 1997, 74, 424.

PRÁCTICA Nº 15

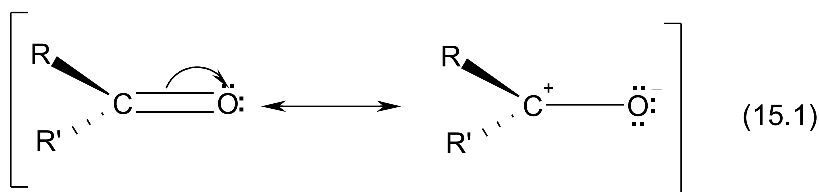
REACCIONES DE CARACTERIZACIÓN DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

15.1 OBJETIVO

- Caracterizar mediante reacciones químicas los aldehídos y las cetonas.

15.2 INTRODUCCIÓN

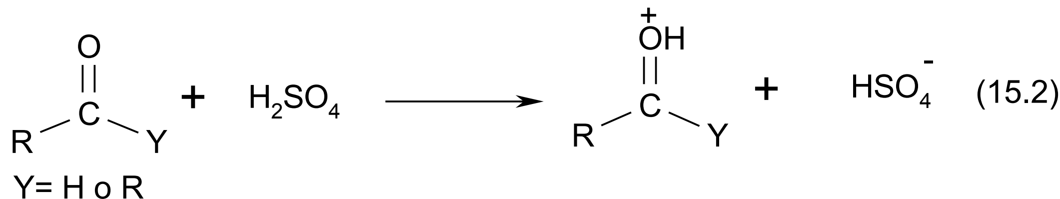
Los aldehídos y las cetonas son compuestos orgánicos neutros caracterizados por contener en su estructura el grupo funcional carbonilo (C=O); debido a la electronegatividad del átomo de oxígeno este grupo funcional presenta dos estructuras resonantes como se ilustra en la ecuación 15.1.



(15.1)

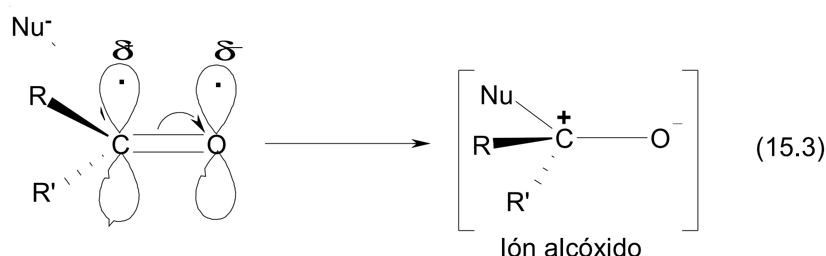
Los aldehídos y cetonas no pueden formar puentes de hidrógeno entre sí, pero la presencia de dos pares de electrones no compartidos sobre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo permite la formación de puentes de hidrógeno con otros compuestos que tengan enlaces O-H o N-H. Por ejemplo, los aldehídos y las cetonas pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno con el agua o con alcoholes. Debido a estos puentes de hidrógeno los aldehídos y las cetonas son buenos disolventes de sustancias polares, como los alcoholes. De hecho, los aldehídos y las cetonas de bajo peso molecular son solubles en agua.

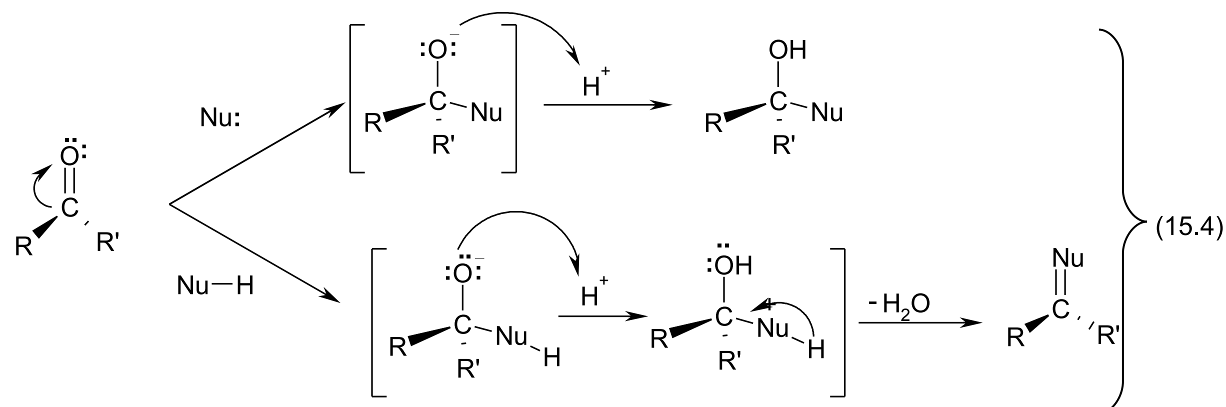
También son solubles en ácido sulfúrico concentrado debido a que el oxígeno del grupo carbonilo puede ser protonado, originándo de esta manera una especie iónica soluble en el ácido sulfúrico como se observa en la ecuación 15.2:



La reacción más común del grupo carbonilo es la adición nucleofílica al doble enlace; en esta, el nucleófilo (neutro Nu: o con carga Nu:$^-$) ataca al átomo de carbono carbonilo y genera una carga parcial positiva sobre el grupo según se describe en la ecuación 15.3. El átomo de carbono electrofílico del grupo carbonilo presenta hibridación sp^2 y siendo planar puede ser atacado por ambos lados del

doble enlace C=O originando productos enantioméricos. Cuando una especie nucleofílica ataca al átomo de carbono del grupo carbonilo, los electrones del enlace π son desplazados hacia el átomo de oxígeno, generándo un ión alcóxido. En este proceso el átomo de carbono cambia su hibridación de sp^2 a sp^3. En un paso posterior, el ión alcóxido puede ser protonado para dar lugar al producto de la adición nucleofílica o eliminarse como H_2O y formar un doble enlace con el nucleófilo, según se aprecia en la ecuación 15.4.





En la mayoría de los casos los aldehídos son más reactivos que las cetonas, esto se debe a que los primeros presentan menos impedimento estérico dada la existencia de un sustituyente único R (alquilo, vinilo o arilo) lo que permite que el ataque del nucleófilo se de con mayor facilidad y que en la polarización del carbono carbonilo siempre se obtendrán carbocationes secundarios o primarios si reacciona un aldehído; en el caso de las cetonas se producirán carbocationes terciarios (los cuales son muy estables).

Los aldehídos y las cetonas son fácilmente diferenciados mediante pruebas de oxidación puesto que los aldehídos se oxidan fácilmente mientras que las cetonas no; esta diferencia es consecuencia de su estructura, los aldehídos tienen un protón que puede ser extraído durante la oxidación y las cetonas no; para producir la oxidación de estas se produce la ruptura de un enlace carbono-carbono.

15.3 MATERIALES Y REACTIVOS

15.3.1 Material

- Baño María
- Beaker
- Capilares
- Cristalizador
- Embudo Buchner
- Embudo Hirsch
- Erlenmeyer 100mL
- Erlenmeyer con desprendimiento lateral
- Espátula
- Equipo de filtración al vacío
- Fusiómetro
- Gradilla
- Mechero
- Papel filtro
- Pipetas
- Tubo capilar
- Tubos de ensayo
- Vidrio de reloj

15.3.2 Reactivos

- Acetona
- Acetato de etilo
- Acetato de sodio
- Acido clorhídrico concentrado al 10% y al 1%
- Acido nítrico al 10%
- Alcohol isopropílico
- Acetofenona
- Benzaldehído
- Benzofenona
- Bicarbonato de sodio 10%
- Bisulfito de sodio 20%
- 2-Butanol
- Butanal
- *p*-Dimetilaminobenzaldehído
- Dioxano
- Etanol 95%
- Fenilhidracina
- Formalina
- Fructosa
- Glicerina
- Glucosa
- Heptanol
- Hidrocloruro de semicarbazida
- Hidróxido de sodio al 1% y al 10%
- Muestra problema
- Papel indicador
- Reactivo de la 2,4-Dinitrofenilhidracina
- Reactivo de Benedict
- Reactivo de hidrocloruro de hidroxilamina
- Reactivo de oximas
- Reactivo de Schiff
- Reactivo de Tollen
- Salisaldehído
- Solución indicadora universal
- Semicarbazida
- Solución de yodo/yoduro de potasio

15.4 PROCEDIMIENTO

15.4.1 Solubilidad

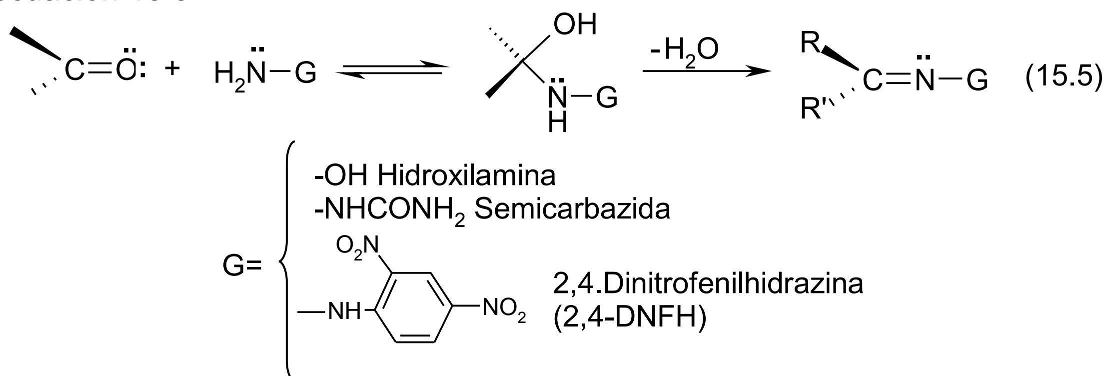
Rotular cuatro tubos de ensayo y adicionar a cada uno 3 mL de agua destilada, posteriormente agregar a cada uno 0.2 mL de cada uno de los siguientes compuestos: acetona, salisaldehído, benzaldehído, benzofenona. Agitar, observar y tabular los resultados. Repetir con H_2SO_4 concentrado.

Repetir la prueba de solubilidad usando como solvente éter y luego ácido sulfúrico en vez de agua.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los residuos en el recipiente de solventes residuales.

15.4.2 Derivados de adición del amoniaco

Estas reacciones sirven para caracterizar y preparar los derivados más característicos de los compuestos carbonilos, el producto generalmente es un sólido con punto de fusión bien definido. La reacción general se presenta en la ecuación 15.5.



15.4.2.1 Preparacion de las 2,4-dinitrofenilhidrazonas

Esta reacción es quizás una de las más estudiadas como prueba de caracterización o como procedimiento para obtener derivados de compuestos carbonilos, los productos generalmente son sólidos con altos puntos de fusión que se encuentran tabulados para permitir la identificación del compuesto en estudio.

Disolver en un tubo de ensayo 1 o 2 gotas (0.1-0.2 g) del compuesto a caracterizar en 2 mL de etanol al 95%, posteriormente adicionar 1 mL del reactivo de la 2,4-dinitrofenilhidrazina y agitar vigorosamente; si no se forma ningún precipitado, dejar la mezcla reaccionante en reposo durante 15 minutos. Si después de este tiempo no se forma ningún precipitado, calentar la mezcla en un baño María hasta ebullición. Enfriar en un baño de hielo e inducir la cristalización. Filtrar los

cristales al vacío y enjuagar con una pequeña cantidad de alcohol frío. Secar los cristales y determinar su punto de fusión. Hacer la prueba con butanal, benzofenona y fructosa.

<<NOTA 15.1>> No olvidar que para tener resultados más confiables se debe tener un blanco positivo y uno negativo.

<<NOTA 15.2>> Realizar las pruebas con todos los compuestos a analizar simultáneamente, esto puede permitir llegar a mejores conclusiones.

7.7 DISPOSICIÓN DE LOS PROCEDIMIENTO

DESECHOS: Combinar todos los desechos en un recipiente para desechos peligrosos.

<<NOTA 15.3>> Los derivados de la fenilhidrazina son potencialmente cancerígenos. Manipular los reactivos y productos con atención para evitar cualquier contacto con ellos.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Diluir los filtrados con agua y eliminarlos por el fregadero adicionando agua de la llave en abundancia.

15.4.2.2 Formación de semicarbazonas

- Para compuestos solubles en agua: Disolver en 5 mL de agua 0.5 g de hidrocloruro de semicarbazida y 1,5 g de acetato de sodio; posteriormente adicionar 1 mL del aldehído o de la cetona a analizar, agitar vigorosamente y colocar el tubo de ensayo en un baño con agua hirviente durante 5 minutos, tiempo en el cual los cristales empiezan a aparecer, sacar el tubo y dejar enfriar. Inducir la cristalización de la semicarbazona llevando el tubo a un baño con hielo. Separar los cristales por filtración al vacío y recristalizarlos utilizando agua destilada o etanol del 25-50%.

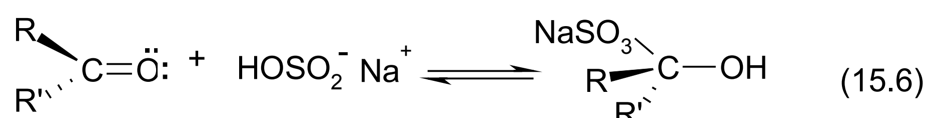
- Para compuestos insolubles en agua: Disolver 0.5 mL del aldehído o de la cetona a analizar en 5 mL de etanol y adicionar agua gota a gota hasta cuando se forme una solución turbia, posteriormente eliminar la turbidez adicionando unas pocas gotas de etanol. Finalmente, adicionar 1 g del hidrocloruro de semicarbazida y 1.5 g de acetato de sodio y repetir el procedimiento descrito anteriormente.

<<NOTA 15.4>> El hidrocloruro de semicarbazida se considera cancerígeno potencial, por tal razón ser precavido con la manipulación de este reactivo y los productos obtenidos.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Diluir el filtrado con agua, agitarlo suavemente y adicionar HCl 10%, eliminar en el fregadero adicionando agua en abundancia.

15.4.3 Complejo de adición con el bisulfito de sodio

Los aldehídos y las cetonas con poco impedimento estérico reaccionan con una solución acuosa saturada de bisulfito de sodio ($NaHSO_3$) produciendo cristales blancos (ecuación 15.6). A pesar de que los aductos bisulfíticos se utilizan para la separación de los compuestos carbonilos de mezclas que contienen otros tipos de grupos funcionales, estos compuestos de adición no tienen gran utilidad como derivados de caracterización.



Depositar 5 mL de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 20% en un tubo de ensayo, enfriar y adicionar gota a gota 2.5 mL de acetona con agitación constante; si pasados cinco minutos no aparece un precipitado, adicionar 2 mL de etanol para promover la cristalización. Filtrar el producto a través de un embudo Hirsch y tratar los cristales con pocas gotas de HCl concentrado, anotar sus observaciones. Repetir el procedimiento con benzaldehído, heptanol y acetofenona.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Combinar todos los desechos en un beaker, diluirlos con agua, neutralizarlos con Na_2CO_3 y eliminar por el fregadero adicionando agua de la llave en abundancia.

15.4.4 Prueba de Schiff: fucsina-aldehído

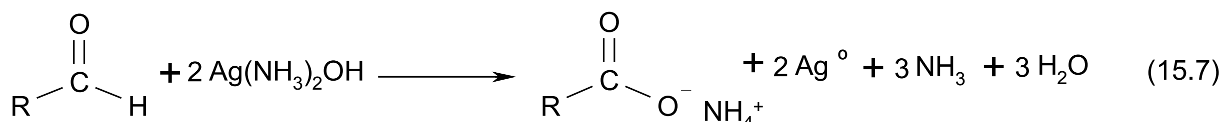
Fucsia es un colorante magenta que en solución acuosa se decolora por dióxido sulfuroso; sin embargo, al contacto con un aldehído el color reaparece. La reacción producida no es solo la combinación del aldehído con el dióxido sulfuroso, si no que se dan varios productos de adición entre el aldehído y el colorante. Por esta razón, el color producido varía de una aldehído a otro, aunque generalmente es rosado, azul o morado. La prueba es extremadamente sensitiva y detecta mínimas cantidades de cualquier aldehído.

Marcar los tubos de ensayo y depositar 2-3 gotas del compuesto carbonilo a analizar 5 mL de agua. En otros tubos de ensayo marcados adicionar 1 mL del reactivo de Schiff y 2-3 gotas de la solución acuosa preparada de los compuestos a analizar, anotar los resultados. Realizar la prueba con acetona, formaldehído, 2-pentanona y glucosa.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Combinar todos los desechos en un beaker, neutralizarlos con Na_2CO_3 y eliminar en el fregadero adicionando agua en abundancia.

15.4.5 Oxidación mediante el reactivo de Tollen

A pesar de que los aldehídos se oxidan con muchos agentes, se prefiere el empleo de un agente que produzca altos rendimientos y oxide el aldehído sin producir daño a otros grupos funcionales que estén presentes en la molécula con la cual se este trabajando; por ello, el empleo del reactivo de Tollen (solución amoniacal del ión plata I) cumple con estas condiciones (ecuación 15.7).



Marcar los tubos de ensayo, adicionar 2 gotas de cada uno de los compuestos a caracterizar, y mezclar con 1 mL del reactivo de Tollen, agitar y esperar diez minutos para que la reacción proceda. Si la reacción no se verifica en frío, el contenido del tubo debe ser calentado moderadamente (35 – 50 ºC) durante cinco minutos. El ensayo es positivo si se forma un espejo de plata en el interior del tubo. Realizar esta prueba con: acetona, formaldehído, benzaldehido, 2-pentanona y glucosa.

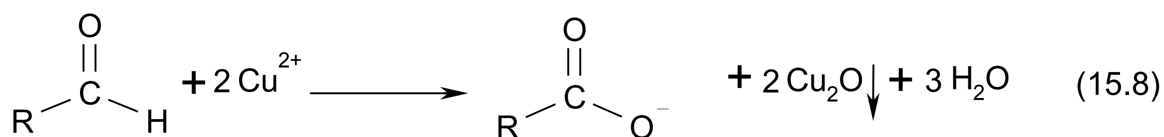
<< *NOTA 15.5*>> El reactivo de Tollen al contacto con la piel causa manchas oscuras, en lo posible usar guantes para su manipulación.

<< *NOTA 15.6*>> Este reactivo debe ser preparado justo antes de utilizarse y no debe ser almacenado ya que la solución se descompone generándo un precipitado altamente explosivo.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los desechos en un beaker, remover el espejo de plata con gotas de HNO_3 10% y transferirlos al beaker. Acidular la solución del beaker para destruir el reactivo de Tollen, posteriormente neutralizar la solución con Na_2CO_3 y eliminar en el fregadero adicionando agua en abundancia.

15.4.6 Prueba de oxidación con el reactivo de Benedict

El reactivo de Benedict es una solución alcalina de ión cúprico (Cu^{+2}) la cual es reducida por los aldehídos. La solución cambia de azul a verde y gradualmente se deposita un sólido de oxido cuproso (Cu_2O) según se ilustra en la ecuación 15.8. Esta prueba es más utilizada en la caracterización de carbohidratos reductores y no reductores.

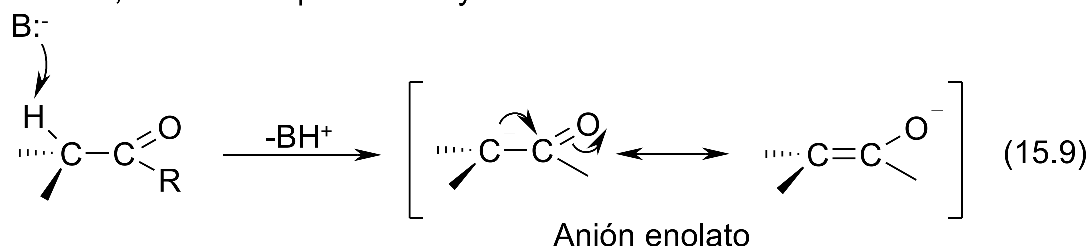


Adicionar 5 mL del reactivo de Benedict en un tubo de ensayo y mezclar con 10 gotas (0.1-0.2 g disueltos en agua o etanol) del compuesto a caracterizar, observar si se produce un precipitado o algún cambio de color, si no se produce precipitado calentar la mezcla hasta ebullición durante 5 minutos y observar. El precipitado puede se rojo, verde o amarillo. Esta prueba se realizará con: Acetona, butanal, glucosa, fructosa, glicerina, 2-butanol y fenilhidrazina.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los desechos en un beaker, filtrar la solución para remover el sólido y depositarlo en el recipiente de desechos no peligrosos. Eliminar las aguas residuales en el fregadero adicionando agua en abundancia.

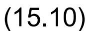
15.4.7 Reacciones de aniones enolatos

El enlace C-H, α al carbono carbonilo es ácido, este hecho es realzado por la carga negativa del carbanión producido cuando se remueve un protón (ecuación 15.9). Estos aniones enolatos pueden actuar como nucleófilos en muchas reacciones, como en la prueba del yodoformo.



15.4.8 Prueba del yodoformo

Los enolatos pueden reaccionar rápidamente con halógenos para generar compuestos α-halocarbonilos, la reacción con yodo se ilustra en la ecuación 15.10. Después de la adición del primer yodo los H en el carbono α carbonilo son más ácidos y son reemplazados rápidamente por yodo, de esta manera el grupo metilo adyacente al carbonilo es convertido en un grupo triyodometilo, el cual es expulsado de la molécula por acción de la base produciéndose consecuentemente el yodoformo.



Esta prueba sirve para detectar las metilcetonas. También es positiva para aquellos compuestos que pueden ser oxidados a metilcetonas bajo las condiciones de la prueba.
Mezclar 4 gotas del líquido (0.1 g del sólido) a estudiar en un tubo de ensayo con 1 mL de dioxano (0.2 mL de agua para compuestos solubles en ella) y agitar vigorosamente con el fin de formar una solución. Adicionar 1 mL de NaOH al 10% y posteriormente la solución de yodo/yoduro de potasio hasta cuando un ligero exceso de la misma produzca el color oscuro característico del yodo de manera permanente, agitar constantemente. Si después de adicionar 2 mL de la solución de yodo esta se decolora, colocar el tubo de ensayo en un baño de agua a 60ºC y continuar la adición de la solución de yodo con agitación, hasta cuando un ligero exceso de la solución de yodo produzca definitivamente el color oscuro característico del yodo.

Eliminar el exceso de yodo adicionando unas pocas gotas de solución de NaOH 10%, finalmente llenar el tubo de ensayo con agua y dejarlo en reposo por 15 minutos. El ensayo es positivo si se forma un precipitado amarillo brillante de yodoformo (CHI_3). Recoger el precipitado por filtración, secar y determinar su punto de fusión.

<<NOTA 15.7>> El CHI_3 tiene un punto de fusión entre 119-121ºC y tiene un olor característico. Si el precipitado es rojizo, disolverlo en 3 o 4 mL de dioxano, adicionar 1 mL de NaOH al 10% y agitar hasta cuando solamente permanezca un ligero color verdoso. Diluir con agua y filtrar.

Realizar esta prueba con los siguientes compuestos: Alcohol isopropílico, acetona, acetato de etilo y acetofenona.

DISPOSICIÓN DE LOS DESECHOS: Depositar todos los desechos en un beaker, adicionar 1 mL de acetona para destruir el yodo remanente y filtrar la solución para remover el yodoformo. Depositar el yodoformo en el recipiente de desechos halogénados y eliminar las aguas residuales en el fregadero adicionando agua en abundancia.

15.4.9 Identificación de un compuesto desconocido

Usar las pruebas desarrolladas en el laboratorio para identificar la muestra problema que le sea asignada. Preparar un derivado del compuesto y definir la identidad del mismo.

15.5 PREGUNTAS

1. ¿Son todas las 2,4-Dinitrofenilhidrazonas sólidas?. Son todas amarillas?

2. ¿Formarán 2,4-dinitrofenilhidrazonas otros grupos funcionales diferentes al carbonilo? Explicar.

3. ¿Por qué las quinonas dan negativa la formación de oximas?

4. Escribir la reacción del bisulfito de sodio con el cinamaldehído. ¿Qué producto se obtiene al tratar el complejo de adición del bisulfito con ácido?

5. De manera general, ¿qué tipo de compuestos darían positiva la prueba del Yodoformo?

6. ¿La presencia de un halógeno en la estructura de un compuesto a analizar interferirá la prueba de Tollen? ¿Qué tipo específico de compuestos dan positiva esta prueba?

7. Por qué en la halogenación catalizada por base ocurre la segunda y tercera sustitución en el mismo carbono en el que se dio la primera sustitución? Podría ocurrir en otro grupo metilo?

8. Escribir la estructura de los aldehídos y los alcoholes que dan positiva la prueba de yodoformo.

9. Usar pruebas sencillas, de las empleadas en esta práctica para distinguir los siguientes compuestos:
   - 3-pentanona y ventanal
   - Benzaldehído y acetofenona
   - Acetaldehído y propionaldehído

15.6 BIBLIOGRAFÍA

Hart, H., Craine, L.E. (1995). Laboratory manual: Organic chemistry a short course. 9th ed, Houghton Mifflin Company, USA. 347p.

Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Martin, S.F. (1994). Experimental organic chemistry: A miniscale approach. Saunders College Publishing, USA. 777p.

INDICE ALFABETICO

A

B

C

S

T

Y

ANEXOS

ANEXO 1. Ejemplos de tablas para la toma de datos

Tabla 1. Toma de datos para puntos de fusión y ebullición

Compuesto	Temperatura inicial de fusión (t_i)	Temperatura final de fusión (t_f)	Temperatura inicial del termómetro externo (t_{ie})	Temperatura final del termómetro externo (t_{fe})	N (mm)
1					
2					
3					
n					

N= milímetros de la columna de mercurio desde el nivel del baño de aceite hasta el termómetro exterior

Tabla 2. Propiedades químicas de compuestos

Compuesto	A		B		C		D		E	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1										
2										
3										
N										

A, B, C, D, E= Diferentes reactivos empleados.
I, II= Diferentes condiciones para efectuar la reacción, es decir, cambio de temperatura, exposición a luz ultravioleta, adición de catalizadores, entre otras.

Tabla 3. Toma de datos para análisis de solubilidad

Solvente	Compuesto 1		Compuesto 2	
	Solubilidad en frío	Solubilidad en caliente	Solubilidad en frío	Solubilidad en caliente
1				
2				
3				
N				

ANEXO 2. Densidades de soluciones acuosas de algunos alcoholes

Tabla 1. Densidad de soluciones etanol-agua en (g/mL) a diferentes concentraciones (Tomada de Perry and Chilton, (1986)).

% en peso de etanol	d^{4}_{20}	**% en peso de etanol**	d^{4}_{20}	**% en peso de etanol**	d^{4}_{20}	**% en peso de etanol**	d^{4}_{20}
0	0.99823	26	0.96020	52	0.90936	78	0.84835
2	0.99453	28	0.95710	54	0.90485	80	0.84344
4	0.98103	30	0.95382	56	0.90031	82	0.83848
6	0.98780	32	0.95038	58	0.89574	84	0.83348
8	0.98478	34	0.94679	60	0.89113	86	0.82840
10	0.98187	36	0.94306	62	0.88650	88	0.82323
12	0.97910	38	0.93919	64	0.88183	90	0.81797
14	0.97643	40	0.93518	66	0.87713	92	0.81257
16	0.97387	42	0.93107	68	0.87241	94	0.80705
18	0.97129	44	0.92685	70	0.86766	96	0.80138
20	0.96864	46	0.92257	72	0.86287	98	0.79547
22	0.96592	48	0.91823	74	0.85806	100	0.78934
24	0.96312	50	0.91384	76	0.85322		

Tabla 2. Densidad de soluciones metanol-agua en (g/mL) a diferentes concentraciones (Tomada de Perry and Chilton, (1986)).

% en peso de metanol	d^{4}_{20}	**% en peso de metanol**	d^{4}_{20}	**% en peso de metanol**	d^{4}_{20}	**% en peso de metanol**	d^{4}_{20}
0	0.9982	26	0.9574	52	0.9114	78	0.8518
2	0.9948	28	0.9546	54	0.9073	80	0.8469
4	0.9914	30	0.9515	56	0.9032	82	0.8420
6	0.9880	32	0.9483	58	0.8988	84	0.8366
8	0.9847	34	0.9450	60	0.8946	86	0.8314
10	0.9815	36	0.9416	62	0.8902	88	0.8258
12	0.9784	38	0.9387	64	0.8856	90	0.8202
14	0.9754	40	0.9345	66	0.8811	92	0.8146
16	0.9725	42	0.9309	68	0.8763	94	0.8090
18	0.9696	44	0.9272	70	0.7150	96	0.8034
20	0.9666	46	0.9234	72	0.8665	98	0.7976
22	0.9636	48	0.9196	74	0.8616	100	0.7917
24	0.9607	50	0.9156	76	0.8567		

Tabla 3. Densidad de soluciones Isopropanol-agua en (g/mL) a diferentes concentraciones (Tomada de Perry and Chilton, (1986)).

% en peso de isopropanol	d^{4}_{20}	**% en peso de isopropanol**	d^{4}_{20}	**% en peso de isopropanol**	d^{4}_{20}	**% en peso de isopropanol**	d^{4}_{20}
0	0.9982	26	0.9597	52	0.9020	78	0.8391
2	0.9944	28	0.9558	54	0.8971	80	0.8342
4	0.9909	30	0.9520	56	0.8921	82	0.8292
6	0.9877	32	0.9481	58	0.8874	84	0.8243
8	0.9847	34	0.9440	60	0.8825	86	0.8194
10	0.9820	36	0.9399	62	0.8776	88	0.8145
12	0.9797	38	0.9355	64	0.8727	90	0.8096
14	0.9776	40	0.9310	66	0.8679	92	0.8047
16	0.9754	42	0.9264	68	0.8632	94	0.7998
18	0.9731	44	0.9215	70	0.8584	96	0.7949
20	0.9703	46	0.9165	72	0.8537	98	0.7901
22	0.9669	48	0.9117	74	0.8489	100	0.7854
24	0.9634	50	0.9069	76	0.8439		

BIBLIOGRAFÍA

Perry, R.H. and Chilton, C.H. (1986). Manual del Ingeniero Químico. 5ª ed. Volumen 1. McGraw-Hill Companies INC. Mexico.

ANEXO 3. Lista de solventes comúnmente usados en reacciones orgánicas

Nombre	Estructura	P eb °C	Momento dipolar	Constante dieléctrica
Agua	H-OH	100	1.85	80
metanol	CH_3-OH	68	1.70	33
etanol	CH_3CH_2-OH	78	1.69	24.3
1-propanol	$CH_3CH_2CH_2$-OH	97	1.68	20.1
1-butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2$-OH	118	1.66	17.8
Acido fórmico	$H-C(=O)-OH$	100	1.41	58
Acido acético	$H_3C-C(=O)-OH$	118	1.74	6.15
Formamida	$H-C(=O)-NH_2$	210	3.73	109
Acetona	$H_3C-C(=O)-CH_3$	56	2.88	20.7
Tetrahidrofurano (THF)	O	66	1.63	7.52
Metil etil cetona	$H_3C-C(=O)-CH_2CH_3$	80	2.78	18.5
Acetato de etilo	$H_3C-C(=O)-OCH_2CH_3$	78	1.78	6.02
Acetonitrilo	$H_3C-C\equiv N$	81	3.92	36.6
N,N-dimetilformamida (DMF)	$H-C(=O)-N(CH_3)_2$	153	3.82	38.3
Dimetil sulfóxido (DMSO)	$H_3C-S(=O)-CH_3$	189	3.96	47.2
Hexanos	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	69	----	2.02
Dietil éter	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	35	1.15	4.34
Diclorometano	CH_2Cl_2	40	1.60	9.08
Tetracloruro de carbono	CCl_4	76	0	2.24

ANEXO 4. Cálculos comúnmente usados en un laboratorio

En este anexo se presenta un resumen de los cálculos que normalmente se usan en un laboratorio. En caso de presentarse alguna dificultad con estos procedimientos matemáticos se sugiere hacer una revisión mas detallada de ellos en textos de estequiometria.

Molaridad (M)

La molaridad se define como el número de moles de soluto en un L de solución.

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}} = \frac{\text{g de soluto/PM del soluto}}{\text{litros de solución}} = \frac{\text{g de soluto}}{\text{PM del soluto x litros de solución}}$$

Ejemplo: Cuál es la molaridad de una solución acuosa de 8.0 g de KI en 80 mL de solución?

$$M = \frac{\text{8.0 g KI}}{\text{166.01 g/mol x 0.080 L}} = \text{0.602 mol/L}$$

Ejemplo: Cuál es el peso de $K_2Cr_2O_7$ necesario para preparar 150 mL de una solución acuosa 2.0 M?

$$M = \frac{\text{g de soluto}}{\text{PM del solutoxlitros de solución}}$$

$$\text{g soluto} = \frac{\text{M * litros de solución}}{\text{PM del soluto}} = \frac{\text{2.0 mol/L x 0.15 L}}{\text{294.22 g/mol}} = \text{0.001 g}$$

Normalidad (N)

La normalidad de una solución es el número de equivalentes de soluto en un litro de solución. Esta expresión es comúnmente usada en ácidos y bases, un equivalente de ácido o base es el peso de la sustancia que contiene una mol de H^+ o OH^-.

Para ácidos monopróticos (como el HCl) o base que contienen un OH^- (como el NaOH) por molécula, el peso equivalente es igual al peso molecular, de tal manera que la normalidad será igual a la molaridad.

Ejemplo

6N HCl = 6M HCl
4N NaOH = 4M NaOH

Para ácidos dipróticos (como el H_2SO_4) o base que contienen dos OH^- (como el $Ca(OH)_2$) por unidad formular (Uf), el peso equivalente es la mitad del peso molecular porque cada mol contiene dos equivalentes; de tal manera que la normalidad será igual a el doble de la molaridad.

Ejemplo: Cuál es la molaridad de una solución acuosa de H_3PO_4 6N?

En este caso se trabajará con un ácido triprótico de tal manera que:

N = 3M → M = 1/3 N → M = 6N/3 → M= 2

Ejemplo: Cuál es el peso de $Ba(OH)_2$ necesario para preparar 100 mL de una solución acuosa 0.25 N?

$$N = \frac{\text{N° de equivalentes}}{\text{litros de solución}}, \text{ luego N° de eqivalentes} = \text{N x L}$$

$$\text{N° de equivalentes} = 0.25 \text{ eq/L x } 0.1\text{L} = 0.025 \text{ equivalentes}$$

$$\text{Como } Ba(OH)_2 \text{ tiene 2 equivalentes por Uf entonces el peso equivalente} = \text{PM}/2$$

$$\text{luego PE} = \frac{207\text{g/mol}}{2\text{ eq/mol}} = 103.5 \text{ g/eq Peso} = 0.025 \text{ eq x } \frac{103.5\text{ g}}{1\text{eq}} = 2.587 \text{ g}$$

.

Diluciones

En la práctica se puede requerir diluir una solución concentrada para obtener una menos concentrada, como el número de moles de la solución no cambian, la siguiente ecuación se puede usar para encontrar la cantidad de solución concentrada que se requiere.

$C_1V_1=C_2V_2$, donde C_1V_1 son la concentración y el volumen de la solución concentrada y C_2V_2 son los valores para la solución diluida.
Ejemplo: ¿Qué volumen de NaOH 8 M se necesita para preparar 120 mL de solución 1.8 M?

$C_1V_1=C_2V_2 \rightarrow V_1= C_2V_2/C_1 \rightarrow V_1=$ 1.8 M x 120 mL/ 8 M = 27 mL

Porcentaje

Muchas manipulaciones requiere de soluciones cuya concentración esta expresada en porcentaje en relación masa-volumen o volumen-volumen.

$$\text{Porcentaje (\%)(masa/volumen)} = \frac{\text{g de soluto}}{\text{100 mL de solución}} \times 100$$
$$\text{Porcentaje (\%)(volumen/volumen)} = \frac{\text{mL de soluto}}{\text{100 mL de solución}} \times 100$$

Ejemplo: Cuál es el peso de NaCl que se requiere para preparar 40 mL de una solución acuosa al 25%?

$$\text{Porcentaje (\%)(masa/volumen)} = \frac{\text{g de soluto}}{\text{100 mL de solución}} \times 100$$
$$\text{g de soluto} \equiv \frac{\text{Porcentaje x 100 mL de solución}}{100}$$
$$\text{g de NaCl} = \frac{\text{25g/mL x 100 mL}}{100} = \text{25 g} \rightarrow \frac{\text{25 g}}{\text{100 mL}} = \frac{x\text{ g}}{\text{40 mL}} \rightarrow x\text{ g} = \frac{\text{25 g x 40 mL}}{\text{100 mL}} = \text{10 g}$$

Ejemplo: Cuál es el volumen de HCl al 37% que se requiere para preparar 100 mL de una solución acuosa al 12%?

Como el HCl es un ácido cuya máxima concentración es 37% entonces se asume este valor como 100% y se realizan los cálculos así:

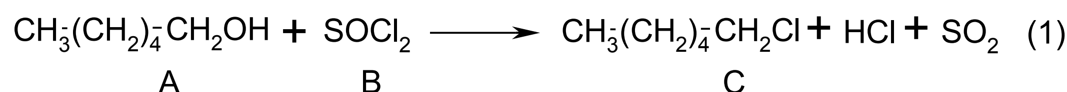
$$\text{Porcentaje (\%)(volumen/volumen)} = \frac{\text{mL de soluto}}{\text{100 mL de solución}} \times 100$$
$$\text{mL de soluto} \equiv \frac{\text{Porcentaje x 100 mL de solución}}{100}$$
$$\text{mL de HCl} = \frac{\text{12mL/mL x 100 mL}}{100} = \text{12 mL}$$

Rendimiento teórico y porcentaje de rendimiento real

El rendimiento teórico de una reacción es la cantidad de producto que se debe obtener según la ecuación y las moles empleadas. El porcentaje de rendimiento es la cantidad real obtenida referida a la cantidad que se debía obtener.

$$\text{Porcentaje de rendimiento real} = \frac{\text{Rendimiento obtenido}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100$$

Ejemplo: Cuál es el porcentaje de rendimiento en la obtención de 1-clorohexano si se hace a reaccionar 51 g de hexanol con 179 g de cloruro de tionilo y se obtuvieron 36 g del producto según la ecuación 1?



Para obtener el rendimiento teórico se debe trabajar en moles,

$n= m/PM$, entonces $n_A=51g/102g/mol$ $n_A= 0.5$ moles

$n_B=179g/119\ g/mol$ $n_B= 1.5$ moles

Y según la ecuación como 1 mol de A→ 1 mol de C, o 1 mol de B→ 1 mol de C entonces, se obtiene 0.5 moles de C dado que A es el reactivo límite.

Luego el rendimiento teórico es:

$m=n \times PM$ $m= 0.5\ mol \times 120.5\ g/mol$ $m= 60.25\ g$

$$\text{Porcentaje de rendimiento real} = \frac{\text{Rendimiento obtenido}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100$$

$$\text{Porcentaje de rendimiento real} = \frac{36\ g}{60.25g} \times 100 = 59.75\ \%$$